

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-011247

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl.

C08L 23/00
B29C 47/92
B60J 10/08
// B29K 19:00

(21)Application number : 11-181024

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 28.06.1999

(72)Inventor : KOBAYASHI KYOKO

ITO YUICHI

UCHIYAMA AKIRA

KAWASAKI MASAOKI

(54) AUTOMOTIVE SEAL MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a seal member excellent in tensile strength, etc. by using a composition obtained by crosslinking a crystalline polyolefin resin and an ethylene/ α -olefin/nonconjugated polyene copolymer rubber by dynamic heat treatment.

SOLUTION: The ethylene/ α -olefin/nonconjugated polyene copolymer rubber is obtained by the random copolymerization of ethylene with a 3-20C α -olefin and a nonconjugated polyene in the presence of a metallocene catalyst, comprises ethylene units and α -olefin units in a molar ratio of 40/60 to 95/5, and has an iodine value of 1-50 and an intrinsic viscosity of 1.0-10 dl/g as measured in decalin at 135° C. The member is made from a composition obtained by dynamically heat-treating a thermoplastic elastomer composition comprising 90-40 pts.wt. above copolymer rubber and 10-60 pts.wt. crystalline polyolefin under conditions of the formula. In the formula, T is the resin temperature (° C) at the exit of the die of an extruder; X is the diameter (mm) of the extruder screw; Y is the maximum shear rate (sec⁻¹) exerted in the extruder; and Z is an extrusion rate (kg/h).

$$5.5 < 2.2 \log X + \log Y + 105 Z + (T - 100) \div 100 < 8.5$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] crystallinity -- polyolefin resin -- (--- A ---) -- ten - 60 -- weight -- the section -- ethylene -- a carbon number -- three - 20 -- an alpha olefin -- and -- disconjugate polyene -- from -- becoming -- ethylene - an alpha olefin - disconjugate polyene -- a copolymer -- rubber -- (--- B ---) -- 90 - 40 -- weight -- the section -- [--- (--- A ---) --- and --- (--- B ---) --- the sum total -- the 100 weight sections -- it is .] It is the thermoplastic-elastomer constituent with which it was constituted and the bridge was constructed over this ethylene, alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B). ** -- since -- This ethylene, alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) It is obtained by carrying out random copolymerization of ethylene, the alpha olefin of carbon numbers 3-20, and the disconjugate polyene to the bottom of existence of a metallocene system catalyst. (1) the unit drawn from (a) ethylene, and the unit drawn from the alpha olefin of the (b) carbon numbers 3-20 the limiting viscosity [eta] measured in the decalin which it contains by the mole ratio of 40 / 60 - 95/5 [(a) / (b)], and (2) iodine numbers are 1-50, and is (3) 135 degree C -- 1.0 - 10 dl/g -- it is -- and this thermoplastic-elastomer constituent -- degree type: -- [Equation 1] $5.5 < 2.2 \log X + \log Y - \log Z + (T-180) / 100 < 6.5$ (T among Formula) it is the resin temperature (degree C) in the dice outlet of an extruder, and X is the diameter of a screw of an extruder (mm), Y is the highest shear rate (sec⁻¹) received within an extruder, and Z is an extrusion outlet (kg/h). The seal member for automobiles which consists of a thermoplastic-elastomer-olefin constituent characterized by being manufactured by heat-treating dynamically according to the conditions shown.

[Claim 2] The limiting viscosity by which said ethylene, alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) are measured with (4) above (3) [eta], The limiting viscosity [eta] the ethylene content which is the same weight average molecular weight (based on light scattering measurement) as the ethylene, the alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber which it has limiting viscosity [eta] blank measured in the decalin which is 135 degrees C of the 70-mol straight chain ethylene propylene rubber which is % The seal member for automobiles according to claim 1 whose ratios [geta*] (= [eta] / [eta] blank) are 0.2-0.95.

[Claim 3] the intensity ratio D (T****/T****) of T**** to T**** [in / in said ethylene, alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) / a (5) 13 C-NMR spectrum] -- 0.5 or less -- it is -- (6) 13 C-NMR spectrum and degree type: -- [Equation 2] B value = [POE] / (2 - [PE] - [PO])

([PE] is the content mole fraction of the unit drawn from (a) ethylene in random-copolymer rubber among a formula. [PO]) it is the content mole fraction of the unit drawn from the (b) alpha olefin in random-copolymer rubber, and the number of alpha olefin ethylene chains to the total number of diad (dyad) chains in random-copolymer rubber comes out of [POE] comparatively. from -- the seal member for automobiles according to claim 2 whose B values calculated are 1.00-1.50 and whose glass transition temperature (Tg) called for by (7) DSC is - 50 degrees C or less.

[Claim 4] The seal member for automobiles according to claim 1 manufactured by heat-treating dynamically under existence of a cross linking agent.

[Claim 5] The seal member for automobiles according to claim 4 said whose cross linking agent is organic peroxide.

[Claim 6] The seal member for automobiles given in any 1 term of claims 1-5 which contain the softener (C) of the 2 - 100 weight section, and/or the inorganic bulking agent (D) of the 2 - 100 weight section to the total quantity 100 weight section of said crystalline polyolefin resin (A), and ethylene, an alpha olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (B).

[Claim 7] The seal member for automobiles given in any 1 term of claims 1-5 which are glass run channels.

[Claim 8] They are the ethylene, the alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber which serves as crystalline polyolefin resin (A) 10 - 60 weight sections from the alpha olefin and disconjugate polyene of ethylene and carbon numbers 3-20. It is obtained by carrying out random copolymerization of ethylene, the alpha olefin of carbon numbers 3-20, and the disconjugate polyene to the bottom of existence of a metallocene system catalyst. (1) the unit drawn from (a) ethylene, and the unit drawn from the alpha olefin of the (b) carbon numbers 3-20 It contains by the mole ratio of $40 / 60 - 95/5 [(a) / (b)]$, and (2) iodine numbers are 1-50. (--- three ---) --- 135 --- degree C --- a decalin --- inside --- measuring --- having --- limiting viscosity --- [--- eta ---] --- 1.0 - ten --- dl/g --- it is --- ethylene - an alpha olefin - disconjugate polyene --- a copolymer --- rubber --- (--- B ---) --- 90 - 40 --- weight --- the section --- [--- (--- A ---) --- and --- (--- B ---) --- the sum total --- the 100 weight sections --- it is .] ** --- degree type: --- [Equation 3] $5.5 < 2.2 \log X + \log Y - \log Z + (T-180) / 100 < 6.5$ (T among Formula) it is the resin temperature (degree C) in the dice outlet of an extruder, and X is the diameter of a screw of an extruder (mm), Y is the highest shear rate (sec⁻¹) received within an extruder, and Z is an extrusion outlet (kg/h). The manufacture approach of the seal member for automobiles characterized by manufacturing a thermoplastic-elastomer-olefin constituent and fabricating this in a desired configuration by heat-treating dynamically under existence of a cross linking agent according to the conditions shown.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the seal member for automobiles which is excellent in seal nature tensile strength and whenever [breaking extension] in more detail about the seal member for automobiles which consists of thermoplastic elastomer olefin.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the car of an automobile, various seal members, such as a glass run channel, a weather strip, various boots, and a ridge mall, are used. Among those, although, as for most, the rubber of a vulcanization mold is used, lightweight and recyclable thermoplastic elastomer is beginning to be used for the part from viewpoints, such as improvement in fuel consumption, in recent years.

[0003] However, conventional thermoplastic elastomer olefin had the fault that whenever [rubber elasticity, tensile strength, and breaking extension] was inferior, compared with vulcanized rubber. Since the seal nature which is the most important engine performance as seal components was inferior when especially rubber elasticity is inferior, it became a big problem, and the amelioration was called for strongly.

[0004] this invention persons completed a header and this invention for the seal member for automobiles which is excellent in whenever [seal nature, tensile strength, and breaking extension] using specific ethylene, alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber which carried out the polymerization using the catalyst of a metallocene system being obtained, as a result of inquiring that the above problems should be solved.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the trouble accompanying the above conventional techniques, and aims at offering the seal member for automobiles which is excellent in whenever [seal nature, tensile strength, and breaking extension].

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention includes the following invention.

(-- i --) -- crystallinity -- polyolefin resin -- (-- A --) -- ten - 60 -- weight -- the section -- ethylene -- a carbon number -- three - 20 -- an alpha olefin -- and -- disconjugate polyene -- from -- becoming -- ethylene - an alpha olefin - disconjugate polyene -- a copolymer -- rubber -- (-- B --) -- 90 - 40 -- weight -- the section -- [-- (-- A --) -- and -- (-- B --) -- the sum total -- the 100 weight sections -- it is .] It is the thermoplastic-elastomer constituent with which it was constituted and the bridge was constructed over this ethylene, alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B). ** -- since -- This ethylene, alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) It is obtained by carrying out random copolymerization of ethylene, the alpha olefin of carbon numbers 3-20, and the disconjugate polyene to the bottom of existence of a metallocene system catalyst. (1) the unit drawn from (a) ethylene, and the unit drawn from the alpha olefin of the (b) carbon numbers 3-20 It contains by the mole ratio of 40 / 60 - 95/5 [(a) /(b)], (2) iodine numbers are 1-50, and the limiting viscosity [eta] measured in the decalin which is (3) 135 degree C is 1.0 - 10 dl/g, and this thermoplastic-elastomer constituent is degree type: [0007].

[Equation 4] $5.5 < 2.2 \log X + \log Y - \log Z + (T - 180) / 100 < 6.5$ (T among Formula) it is the resin temperature (degree C) in the dice outlet of an extruder, and X is the diameter of a screw of an extruder (mm), Y is the highest shear rate (sec⁻¹) received within an extruder, and Z is an extrusion outlet (kg/h). The seal member for automobiles which consists of a thermoplastic-elastomer-olefin constituent characterized by being manufactured by heat-treating dynamically according to the conditions shown.

[0008] (ii) Limiting viscosity by which said ethylene, alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) are measured with (4) above (3) $[\eta]$, The limiting viscosity $[\eta]$ the ethylene content which is the same weight average molecular weight (based on light scattering measurement) as the ethylene, the alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber which it has limiting viscosity $[\eta]$ blank measured in the decalin which is 135 degrees C of the 70-mol straight chain ethylene propylene rubber which is % The seal member for automobiles given in the above (i) whose ratios $[\eta]_{\text{B}} / [\eta]_{\text{blank}}$ are 0.2-0.95.

[0009] (iii) the intensity ratio D ($T_{\text{B}} / T_{\text{A}}$) of T_{B} to T_{A} [in / in said ethylene, alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) / a (5) ¹³C-NMR spectrum] -- 0.5 or less -- it is -- (6) ¹³C-NMR spectrum and degree type: -- [Equation 5] B value = $[\text{POE}] / (2 - [\text{PE}] - [\text{PO}])$

([PE] is the content mole fraction of the unit drawn from (a) ethylene in random-copolymer rubber among a formula. [PO]) it is the content mole fraction of the unit drawn from the (b) alpha olefin in random-copolymer rubber, and the number of alpha olefin ethylene chains to the total number of diad (dyad) chains in random-copolymer rubber comes out of [POE] comparatively, from -- the seal member for automobiles given in the above (ii) whose B values calculated are 1.00-1.50 and whose glass transition temperature (T_g) called for by (7) DSC is - 50 degrees C or less.

[0010] (iv) Seal member for automobiles given in the above (i) manufactured by heat-treating dynamically under existence of a cross linking agent.

(v) Seal member for automobiles given in the above (iv) said whose cross linking agent is organic peroxide.

(vi) Seal member for automobiles given in either of aforementioned (i) - (v) which contains the softener (C) of the 2 - 100 weight section, and/or the inorganic bulking agent (D) of the 2 - 100 weight section to the total quantity 100 weight section of said crystalline polyolefin resin (A), and ethylene, an alpha olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (B).

[0011] (vii) The above (i) which is a glass run channel Seal member for automobiles given in either of - (v).

Crystalline polyolefin resin (A) 10 - 60 weight sections, (viii) They are the ethylene, the alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber which consists of the alpha olefin and disconjugate polyene of ethylene and carbon numbers 3-20. It is obtained by carrying out random copolymerization of ethylene, the alpha olefin of carbon numbers 3-20, and the disconjugate polyene to the bottom of existence of a metallocene system catalyst. (1) the unit drawn from (a) ethylene, and the unit drawn from the alpha olefin of the (b) carbon numbers 3-20 It contains by the mole ratio of 40 / 60 - 95/5 [(a) / (b)], and (2) iodine numbers are 1-50. (--- three ---) --- 135 --- degree C --- a decalin --- inside --- measuring --- having --- limiting viscosity --- [--- η ---] --- 1.0 - ten --- dl/g --- it is --- ethylene - an alpha olefin - disconjugate polyene --- a copolymer --- rubber --- (--- B ---) --- 90 - 40 --- weight --- the section --- [--- (--- A ---) --- and --- (--- B ---) --- the sum total --- the 100 weight sections --- it is .] It is ** Degree type: [0012]

[Equation 6] $5.5 < 2.2 \log X + \log Y - \log Z + (T - 180) / 100 < 6.5$ (T among Formula) it is the resin temperature (degree C) in the dice outlet of an extruder, and X is the diameter of a screw of an extruder (mm), Y is the highest shear rate (sec⁻¹) received within an extruder, and Z is an extrusion outlet (kg/h). The manufacture approach of the seal member for automobiles characterized by manufacturing a thermoplastic-elastomer-olefin constituent and fabricating this in a desired configuration by heat-treating dynamically under existence of a cross linking agent according to the conditions shown.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the seal member for automobiles of this invention is

explained concretely. The seal member for automobiles of this invention consists of crystalline polyolefin resin (A), and ethylene, an alpha olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (B), and consists of a thermoplastic-elastomer-olefin constituent with which the bridge was constructed over this ethylene, alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B).

[0014] The thermoplastic-elastomer constituent used for this invention may contain the softener (C) of the 2 - 100 weight section, and/or the inorganic bulking agent (D) of the 2 - 100 weight section to the total quantity 100 weight section of the aforementioned crystalline polyolefin resin (A), and ethylene, an alpha olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (B).

[0015] Moreover, the thermoplastic-elastomer constituent used for this invention is manufactured at least by crystalline polyolefin resin (A) and the approach of heat-treating dynamically ethylene, an alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) under existence of a cross linking agent, and, as for said cross linking agent, it is desirable that it is organic peroxide.

(Thermoplastic-elastomer-olefin constituent)

[0016] The crystalline polyolefin resin (A) used for crystalline polyolefin resin (A) this invention consists of a crystalline amount solid-state product of macromolecules obtained by carrying out the polymerization of one sort or two sorts or more of monoolefins by either the high pressure process or the low voltage method. As such resin, isotactic and syndiotactic monoolefin polymer resin is mentioned, for example. These typical resin can come to hand commercially.

[0017] Specifically as a suitable raw material olefin of crystalline polyolefin resin (A), they are ethylene, a propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, and the 2-methyl - 1 - A propene, 3-methyl - 1 - A pentene, 4-methyl - 1 - A pentene, 5-methyl - 1 - A hexene etc. is mentioned. These olefins are independent, or two or more sorts are mixed and they are used.

[0018] A polymerization format does not interfere, no matter what format [polymerization] a random mold or a block type may also adopt, if a resin-like object is obtained. These crystalline polyolefin resin may be used independently, and may be combined two or more sorts and may be used. As for the crystalline polyolefin resin (A) used for this invention, it is usually desirable 0.01-100g / that 10 minutes (ASTM D1238-65T, 230 degrees C) of MFRs are in the range for 0.05 - 50g / 10 minutes especially.

[0019] Crystalline polyolefin resin (A) has the role which raises the fluidity and thermal resistance of a constituent. this invention -- setting -- crystalline polyolefin resin (A) -- the total quantity 100 weight section of crystalline polyolefin resin (A), and ethylene, an alpha olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (B) -- receiving -- 10 - 60 weight section -- 15 - 55 weight section comes out comparatively preferably, and it is used. When crystalline polyolefin resin (A) is used at an above rate, while excelling in rubber elasticity, the thermoplastic-elastomer-olefin constituent excellent in fabrication nature is obtained, and the seal member for automobiles excellent in seal nature is obtained.

[0020] The ethylene, the alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) used for ethylene, an alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) this invention are obtained by carrying out random copolymerization of ethylene, the alpha olefin of carbon numbers 3-20, and the disconjugate polyene to the bottom of existence of a metallocene system catalyst which is mentioned later.

[0021] As ethylene, an alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B), what has the long-chain branch-type molecular structure is desirable. As an alpha olefin of said carbon numbers 3-20 For example, a propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecen, 1-tridecenoic, 1-tetra-decene, 1-pentadecene, 1-hexa decene, 1-heptadecene, 1-octadecene, 1-nonadecen, 1-ray KOSEN, A 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, A 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4, and 4-dimethyl-1-hexene, 4 and 4-dimethyl-1-pentene, a 4-ethyl-1-hexene, a 3-ethyl-1-hexene, 9-methyl-1-decene, 11-methyl-1-dodecen, 12-ethyl-1-tetra-decene, and these combination are mentioned.

[0022] Among these, as an alpha olefin which constitutes long-chain branch-type ethylene, an alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber, the alpha olefin of carbon numbers 3-10 is desirable, and a propylene, 1-butene, 1-hexene, 1-octene, etc. are used especially preferably.

[0023] The disconjugate polyene which constitutes long-chain branch-type ethylene, an alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber is disconjugate polyene to which one carbon-carbon double bond in which a polymerization is possible exists in 1 intramolecular with a metallocene system catalyst among carbon-carbon double bonds. The chain-like polyene whose both ends are vinyl groups is not contained in such disconjugate polyene. When one of two or more vinyl groups is an end vinyl group, as for other vinyl groups, what takes the structure of the internal olefin instead of an end is desirable. As such disconjugate polyene, an aliphatic series polyene and an alicycle group polyene are mentioned.

[0024] As said aliphatic series polyene, specifically 1, 4-hexadiene, The 3-methyl -1, 4-hexadiene, the 4-methyl -1, 4-hexadiene, The 5-methyl -1, 4-hexadiene, 4-ethyl -1, 4-hexadiene, The 3 and 3-dimethyl -1, 4-hexadiene, the 5-methyl -1, 4-heptadiene, 5-ethyl -1, 4-heptadiene, the 5-methyl -1, 5-heptadiene, The 6-methyl -1, 5-heptadiene, 5-ethyl -1, 5-heptadiene, 1, 6-OKUTA diene, the 4-methyl -1, 4-OKUTA diene, the 5-methyl -1, 4-OKUTA diene, 4-ethyl -1, 4-OKUTA diene, 5-ethyl -1, 4-OKUTA diene, The 5-methyl -1, 5-OKUTA diene, the 6-methyl -1, 5-OKUTA diene, 5-ethyl -1, 5-OKUTA diene, 6-ethyl -1, 5-OKUTA diene, The 6-methyl -1, 6-OKUTA diene, the 7-methyl -1, 6-OKUTA diene, 6-ethyl -1, 6-OKUTA diene, the 6-propyl -1, 6-OKUTA diene, 6-butyl -1, 6-OKUTA diene, the 4-methyl -1, 4-nonadiene, The 5-methyl -1, 4-nonadiene, 4-ethyl -1, 4-nonadiene, 5-ethyl -1, 4-nonadiene, the 5-methyl -1, 5-nonadiene, The 6-methyl -1, 5-nonadiene, 5-ethyl -1, 5-nonadiene, 6-ethyl -1, 5-nonadiene, the 6-methyl -1, 6-nonadiene, The 7-methyl -1, 6-nonadiene, 6-ethyl -1, 6-nonadiene, 7-ethyl -1, 6-nonadiene, the 7-methyl -1, 7-nonadiene, The 8-methyl -1, 7-nonadiene, 7-ethyl -1, 7-nonadiene, The 5-methyl -1, 4-deca diene, 5-ethyl -1, 4-deca diene, The 5-methyl -1, 5-deca diene, the 6-methyl -1, 5-deca diene, 5-ethyl -1, 5-deca diene, 6-ethyl -1, 5-deca diene, The 6-methyl -1, 6-deca diene, 6-ethyl -1, 6-deca diene, The 7-methyl -1, 6-deca diene, 7-ethyl -1, 6-deca diene, The 7-methyl -1, 7-deca diene, the 8-methyl -1, 7-deca diene, 7-ethyl -1, 7-deca diene, 8-ethyl -1, 7-deca diene, The 8-methyl -1, 8-deca diene, the 9-methyl -1, 8-deca diene, 8-ethyl -1, 8-deca diene, the 6-methyl -1, 6-undeca diene, the 9-methyl -1, 8-undeca diene, etc. are mentioned.

[0025] Moreover, the polyene which consists of an alicycle part which has one unsaturated bond, and a chain-like part which has internal olefin association as said alicycle group polyene is suitable, for example, can mention 5-ethylidene-2-norbornene, 5-isopropylidene-2-norbornene, 6-chloro methyl-5-isopropylidene-2-norbornene, etc. Moreover, trien, such as 2, 3-diisopropylidene-5-norbornene, and 2-ethylidene-3-isopropylidene-5-norbornene, etc. can be mentioned. Also among these disconjugate polyene, especially 5-ethylidene-2-norbornene, 1, and 4-hexadiene etc. is desirable. These disconjugate polyene is independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0026] long-chain branch-type the ethylene, the alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) preferably used by this invention -- (--- it is called "copolymer rubber (B)" below.) --- it has the following properties.

(1) ethylene -- /--- an alpha olefin -- a component -- a ratio -- a copolymer -- rubber -- (--- B ---) -- (--- a ---) -- ethylene -- from -- leading -- having -- a unit -- (--- b ---) -- a carbon number -- three - 20 -- an alpha olefin (an "alpha olefin" may only be called hereafter) -- from -- leading -- having -- a unit -- 40 -- /--- 60 - 95 -- /--- five -- desirable -- 55 -- /--- 45 - 90 -- /--- ten -- [--- (--- a ---) --- /--- (--- b ---) ---] -- a mole ratio -- containing -- ****. Such the ethylene, the alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber of an ethylene component / alpha olefin component ratio are excellent in low-temperature flexibility and heat-resistant all.

[0027] (2) the iodine number which is one index of the amount of disconjugate polyene components of iodine number copolymer rubber (B) -- 1-50 -- it is 5-40 preferably. The ethylene, the alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber which has the above iodine numbers have a quick vulcanization rate, and high-speed vulcanization is possible for it.

(3) Limiting viscosity [eta]

The limiting viscosity [eta] measured in the 135-degree C decalin of copolymer rubber (B) is 1.5 - 5 dl/g still more preferably 1.2 to 6 dl/g preferably 1.0 to 10 dl/g.

[0028] (4) geta* geta* of value long-chain branch-type copolymer rubber (B) a value — 0.2 to 0.95 — desirable — 0.4 to 0.9 — it is 0.5–0.85 still more preferably. This geta* A value is defined by the degree type.

[0029]

[Equation 7] $\text{geta}^* = [\eta] / [\eta]_{\text{blank}}$ (here, $[\eta]$ is limiting viscosity measured above (3), $[\eta]_{\text{blank}}$ has the same weight average molecular weight (based on light scattering measurement) as the ethylene, the alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber of the limiting viscosity $[\eta]$, and an ethylene content is the limiting viscosity of the 70-mol straight chain ethylene propylene rubber which is %.)

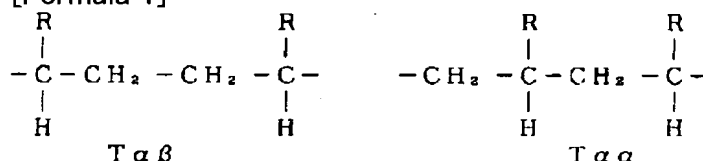
geta* of ethylene, an alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber It is shown that long-chain branching is formed into a molecule as a value is 0.95 or less. In addition, a geta* value can be measured by the approach of a publication to JP,3-14045,B. Furthermore, as for copolymer rubber (B) long-chain branch-type [this], it is desirable to fill following property (5) – (7).

[0030] (5) As for especially the ratio D (T^{****}/T^{****}) of T^{****} to T^{****} in the ^{13}C -NMR spectrum of D value copolymer rubber (B) on the strength (area), it is [0.5 or less] desirable that it is 0.3 or less.

[0031] In addition, the intensity ratio D value of this random-copolymer rubber changes with classes of alpha olefin which constitutes random-copolymer rubber. Here, T^{****} and T^{****} in ^{13}C -NMR spectrum are CH_2 in the unit drawn from an alpha olefin, respectively. CH_2 which is two kinds from which it is peak intensity, and the location to the 3rd class carbon differs as shown below It means.

[0032]

[Formula 1]



[0033] It can ask for the intensity ratio D of random-copolymer rubber as follows. It is ^{13}C -NMR spectrum of random-copolymer rubber JEOL-GX270 by JEOL Co., Ltd. The mixed solution of hexachlorobutadiene / d6-benzene = 2 / 1 (volume ratio) of 5 % of the weight of sample concentration is measured on d6-benzene (128 ppm) criteria in 67.8MHz and 25 degrees C using an NMR measuring device.

[0034] Analysis of ^{13}C -NMR spectrum was fundamentally performed according to phosphorus DEMAN Adams's proposal (Analysis Chemistry, 43, p.1245 (1971)), and J.C.Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29,201 (1989)). Here, The aforementioned intensity ratio D is more concretely explained taking the case of ethylene, 1-butene and the 7-methyl -1, and 6-OKUTA diene copolymer rubber. With ^{13}C -NMR spectrum of this ethylene, 1-butene and 7-methyl -1, and 6-OKUTA diene copolymer rubber, it is 39–40 ppm. The appearing peak is 31–32 ppm to T^{****} again. The appearing peak belongs to T^{****} .

[0035] An intensity ratio D is computed by the integral value (area) ratio of each peak part. Thus, the called-for intensity ratio D is considered to be the scale which shows the rate that 1 and 2 addition reaction occurs following 2 of the rate that generally 2 and 1 addition reaction occurs following 1 of 1-butene, and 2 addition reaction, or 1-butene, and 1 addition reaction. therefore, the joint direction of an alpha olefin (1-butene) is so irregular that this intensity ratio D value is large — it is ***** (ing). Conversely, it is shown that the joint direction of an alpha olefin is so regular that a D value is small, if regularity is high, chains will tend to gather, and reinforcement etc. excels [tend] and is desirable [random-copolymer rubber].

[0036] In addition, although said intensity ratio D has obtained the random-copolymer rubber which is 0.5 or less in this invention by carrying out copolymerization of ethylene, an alpha olefin, and the disconjugate polyene using the specific 4th group (titanium group) metallocene system catalyst so that it may mention later For example, even if it carries out copolymerization of

ethylene, 1-butene, and the 7-methyl -1 and 6-OKUTA diene to the bottom of existence of the 5th group metallocene system catalysts, such as vanadium Said intensity ratio D cannot obtain the ethylene, 1-butene and the 7-methyl -1, and 6-OKUTA diene copolymer rubber which are 0.5 or less. This is the same also about alpha olefins other than 1-butene.

[0037] (6) B value copolymer rubber (B) -- ^{13}C -NMR spectrum and degree type: -- [Equation 8]

$$B \text{ value} = [\text{POE}] / (2 - [\text{PE}] - [\text{PO}])$$

(-- among a formula, [PE] is the content mole fraction of the unit drawn from (a) ethylene in random-copolymer rubber, [PO] is the content mole fraction of the unit drawn from the (b) alpha olefin in random-copolymer rubber, and the number of alpha olefin ethylene chains to the total number of diad (dyad) chains in random-copolymer rubber comes out of [POE] comparatively. It is desirable for B values calculated from) to be 1.00-1.50.

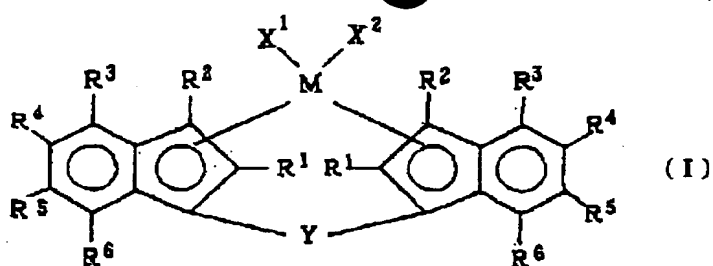
[0038] This B value is an index showing the distribution condition of the ethylene and the alpha olefin in copolymer rubber, and can be calculated based on a report of J.C.Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982)), J.Ray and others (Macromolecules, 10, and 773) (1977). It is shown that ethylene or the block-chain of an alpha olefin becomes short, distribution of ethylene and an alpha olefin is uniform, and presentation distribution of copolymer rubber is narrow, so that the aforementioned B value is large. In addition, presentation distribution of copolymer rubber becomes large, so that B value becomes smaller than 1.00, and [the narrow copolymer rubber of presentation distribution], such copolymer rubber may not fully discover physical properties, such as reinforcement, when a bridge is constructed.

[0039] In addition, in this invention, the random-copolymer rubber said whose B values are 1.00-1.50 by carrying out copolymerization of ethylene, an alpha olefin, and the disconjugate polyene using the specific 4th group (titanium group) metallocene system catalyst has been obtained so that it may mention later, but even if it carries out copolymerization of ethylene, an alpha olefin, and the disconjugate polyene to the bottom of existence of a titanium system non-metallocene system catalyst, the ethylene, the alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber which has B value of said range cannot be obtained, for example.

[0040] (7) As for the glass transition temperature (T_g) measured by DSC (differential scanning calorimeter) of glass-transition-temperature copolymer rubber (B), it is desirable that it is -50 degrees C or less. The thermoplastic-elastomer constituent excellent in low-temperature flexibility can be obtained from the random-copolymer rubber whose glass transition temperature (T_g) is -50 degrees C or less. In addition, compared with the copolymer rubber (EPDM) of this random-copolymer rubber, ethylene, an alpha olefin, ethylene and a propylene with the same presentation ratio of disconjugate polyene, and ENB, the ethylene, the alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber used for this invention, for example, the random-copolymer rubber of ethylene, 1-butene, and ethylidene norbornene (ENB), has a low glass transition temperature (T_g) about 5-10 degrees C, and it has the description which is excellent in a low-temperature property.

[0041] The above long-chain branch-type copolymer rubber (B) is manufactured by carrying out random copolymerization of ethylene, the alpha olefin of carbon numbers 3-20, and the disconjugate polyene to the bottom of existence of a specific metallocene system catalyst. The metallocene system catalyst used for this invention may be formed from the compound [C] which is not limited, for example, reacts with a metallocene compound [A], and an organic aluminum oxy compound [B] and/or a metallocene compound [A], and forms an ion pair especially except containing a metallocene compound [A]. Moreover, it may be formed from an organoaluminium compound [D] with a metallocene compound [A] and the compound [C] which forms an organic aluminum oxy compound [B] and/or an ion pair. The component used in case a metallocene system catalyst is formed in below is explained. As said metallocene compound [A], it is following general formula (I): [0042].

[Formula 2]



[0043] It comes out and the compound shown is mentioned. In said formula (I), it is the transition-metals atom of the 4th group (titanium group) of a periodic table, and M is titanium, a zirconium, and a hafnium and, specifically, is a zirconium especially preferably. R1 It is the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, and, specifically, they are a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, and tert. - Alkyl groups, such as butyl, n-pentyl radical, a neopentyl radical, n-hexyl group, and a cyclohexyl radical; alkenyl radicals, such as a vinyl group and a propenyl radical, etc. are mentioned. The carbon combined with the indenyl group has [among these] the desirable alkyl group of the 1st class, the alkyl group of carbon numbers 1-4 is still more desirable, and especially a methyl group and an ethyl group are desirable.

[0044] R2, R4, and R5 And R6 the same -- or -- different from each other -- **** -- a hydrogen atom, a halogen atom, or R1 ***** -- it is the hydrocarbon group of the shown carbon numbers 1-6. Halogen atoms are a fluorine, chlorine, a bromine, and iodine here. R3 It is the aryl group of carbon numbers 6-16. This aryl group may be permuted by the hydrocarbon group and/or the organic silyl radical of said halogen atom and carbon numbers 1-20. Specifically as an aryl group, a phenyl group, alpha-naphthyl group, beta-naphthyl group, an anthracenyl group, a phenan tolyl group, a pyrenyl radical, an acenaphtyl radical, a phenalenyl radical, the ASEAN TORIRENIRU radical, a tetrahydro naphthyl group, an indanyl radical, a biphenylyl radical, etc. are mentioned. A phenyl group, a naphthyl group, an anthracenyl group, and a phenan tolyl group are [among these] desirable.

[0045] moreover, as a hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 which are the substituents of this aryl group For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a hexyl group, A cyclohexyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, the dodecyl, a ray KOSHIRU radical, Alkyl groups, such as a norbornyl radical and an adamantyl radical, a vinyl group, a propenyl radical, Alkenyl radicals, such as a cyclohexenyl group, benzyl, a phenylethyl radical, arylated alkyl radicals, such as a phenylpropyl radical, and R3 ***** -- the illustrated aryl group -- And the aryl group of the carbon numbers 6-20, such as a tolyl group, a dimethylphenyl radical, a trimethyl phenyl radical, an ethyl phenyl group, a propyl phenyl group, a methyl naphthyl group, and a benzyl phenyl group, etc. is mentioned.

[0046] Moreover, as an organic silyl radical, a trimethylsilyl radical, a triethyl silyl radical, a triphenyl silyl radical, etc. are mentioned. X1 And X2 They are the same or the hydrocarbon group of said carbon numbers 1-20 which may be different from each other and may be permuted by the hydrogen atom, said halogen atom, or said halogen atom, an oxygen content radical, or a sulfur content radical.

[0047] Moreover, specifically as an oxygen content radical, aryl-C1-20-alkoxy groups, such as aryloxy group; phenyl methoxy groups, such as an alkoxy group; phenoxy group of the carbon numbers 1-20, such as hydroxyl, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and butoxy one, a methylphenoxy radical, a dimethyl phenoxy group, and a naphthoxy radical, and a phenylethoxy radical, etc. are mentioned.

[0048] The substituent which specifically permuted the oxygen of said oxygen content radical by sulfur as a sulfur content radical; A methyl sulfonyloxy radical, A trifluoromethane sulfonyloxy radical, a phenylsulfonyloxy radical, A benzyl sulfonyloxy radical, a p-toluenesulfonyloxy radical, a trimethyl benzene sulfonyloxy radical, A TORIISO butylbenzene sulfonyloxy radical, p-chlorobenzene sulfonyloxy radical, Sulfonyloxy radicals, such as a pentafluorobenzene sulfonyloxy radical; A methyl sulfonyl group, Sulfonyl groups, such as a phenyl sulfonyl group, a

benzenesulphonyl radical, a p-toluenesulfonyl group, a trimethyl benzenesulphonyl radical, and a pentafluoro benzenesulphonyl radical, etc. are mentioned.

[0049] It is X1 among these. And X2 It is desirable that it is the hydrocarbon group of a halogen atom or carbon numbers 1-20. Y The divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the divalent halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, a divalent silicon content radical, a divalent germanium content radical, -O-, -CO-, and -S-, -SO-, -SO₂-, -NR₇-, -P(R₇)-, and -P(O) and (R₇)-, -BR₇-, or -AlR₇- (here) R₇ A hydrogen atom, said halogen atom, the hydrocarbon group of said carbon numbers 1-20, or the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 permuted by said one or more halogen atoms is expressed, it is -- concrete -- a methylene group, a dimethyl methylene group, and ethylene -- Dimethyl ethylene, a trimethylene radical, a tetramethylen radical, 1, 2-cyclo hexylene radical, Alkylidene radicals, such as alkylene group; cyclohexylidene radicals, such as 1 and 4-cyclo hexylene radical; A diphenylmethylene radical, The divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, such as aryl alkylene groups, such as a diphenylethylene radical; The halogenated hydrocarbon radical which halogenated the divalent hydrocarbon group of said carbon numbers 1-20, For example, chloro methylene; A methyl silylene radical, a dimethyl silylene radical, a diethyl silylene radical, A JI (n-propyl) silylene radical, a JI (i-propyl) silylene radical, a JI (cyclohexyl) silylene radical, A methylphenyl silylene radical, a diphenyl silylene radical, a JI (p-tolyl) silylene radical, Alkyl silylene radicals, such as a JI (p-chlorophenyl) silylene radical, an alkyl aryl silylene radical, An aryl silylene radical, tetramethyl - Alkyl disilyl radicals, such as 1, 2-disilyl radical, the tetraphenyl -1, and 2-disilyl radical, Divalent silicon content radicals, such as an alkyl-aryl-disilyl radical and an aryl disilyl group; the divalent germanium content radical which permuted the silicon of said divalent silicon content radical by germanium is mentioned.

[0050] It is desirable that it is a divalent silicon content radical or a divalent divalent germanium content radical, as for Y, it is still more desirable that it is a divalent silicon content radical, and it is [among these] desirable that they are especially an alkyl silylene radical, an alkyl.aryl silylene radical, or an aryl silylene radical.

[0051] The example of the metallocene compound shown by said general formula (I) below is shown. rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(beta-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(1-anthracenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(2-anthracenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(9-anthracenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(9-phenan tolyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(p-fluoro phenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(pentafluorophenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(p-chlorophenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(m-chlorophenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(o-chlorophenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(2, 4-dichlorophenyl) phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(p-BUROMO phenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(p-tolyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(m-tolyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(o-tolyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(2, 6-dimethylphenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(p-ethyl phenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(p-isopropyl phenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(p-benzyl phenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(p-biphenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(m-biphenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(p-trimethylsilyl phenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-(m-trimethylsilyl phenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-phenyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-diethyl silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-

indenyl) zirconium dichloride, rac-G (isopropyl) silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-G (n-butyl) silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dicyclohexyl silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-JI (p-tolyl) silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-JI (p-chlorophenyl) silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-methylenebis (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-ethylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethylgermirene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl SUTANIREN-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium jib ROMIDO rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dimethyl, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium methyl chloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium chloride SO₂ Me, rac-dimethyl silylene-screw (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium chloride OSO₂ Me, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(beta-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(5-acenaphtyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(9-anthracenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(9-phenan tolyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(o-methylphenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(m-methylphenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(p-methylphenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(2, 3-dimethylphenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(2, 4-dimethylphenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(2, 5-dimethylphenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(2, 4, 6-trimethyl phenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(o-chlorophenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(m-chlorophenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(p-chlorophenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(2, 3-dichlorophenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(2, 6-dichlorophenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(3, 5-dichlorophenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(2-BUROMO phenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(3-BUROMO phenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(4-BUROMO phenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(4-biphenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-ethyl-4-(4-trimethylsilyl phenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-n-propyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-n-propyl-4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-n-propyl-4-(beta-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-n-propyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-n-propyl-4-(5-acenaphtyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-n-propyl-4-(9-anthracenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-n-propyl-4-(9-phenan tolyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-isopropyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-isopropyl-4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-isopropyl-4-(beta-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-isopropyl-4-(8-methyl-9-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, a rac-dimethyl silylene-screw (2-isopropyl-4-(5-acenaphtyl)-1-indenyl) Zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-isopropyl-4-(9-anthracenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-isopropyl-4-(9-phenan tolyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-s-butyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl

silylene-screw (2-s-butyl-4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl
 silylene-screw (2-s-butyl-4-(beta-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl
 silylene-screw (2-s-butyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-
 dimethyl silylene-screw (2-s-butyl-4-(5-acenaphtyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-
 dimethyl silylene-screw (2-s-butyl-4-(9-anthracenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-
 dimethyl silylene-screw (2-s-butyl-4-(9-phenan tolyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-
 dimethyl silylene-screw (2-n-pentyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl
 silylene-screw (2-n-pentyl-4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl
 silylene-screw (2-n-butyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw
 (2-n-butyl-4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-
 n-butyl-4-(beta-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-n-
 butyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-
 n-butyl-4-(5-acenaphtyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-n-
 butyl-4-(9-anthracenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-n-butyl-
 4-(9-phenan tolyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-isobutyl-4-
 phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-isobutyl-4-(alpha-
 naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-isobutyl-4-(beta-
 naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-isobutyl-4-(2-methyl-
 1-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-isobutyl-4-(5-
 acenaphtyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-isobutyl-4-(9-
 anthracenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-isobutyl-4-(9-
 phenan tolyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-neopentyl-4-
 phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-neopentyl-4-(alpha-
 naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-n-hexyl-4-phenyl-1-
 indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl silylene-screw (2-n-hexyl-4-(alpha-naphthyl)-1-
 indenyl) zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene-screw (2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)
 zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene-screw (2-ethyl-4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl)
 zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene-screw (2-ethyl-4-(9-anthracenyl)-1-indenyl)
 zirconium dichloride, rac-methylphenyl silylene-screw (2-ethyl-4-(9-phenan tolyl)-1-indenyl)
 zirconium dichloride, rac-diphenyl silylene-screw (2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium
 dichloride, rac-diphenyl silylene-screw (2-ethyl-4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl) zirconium
 dichloride, rac-diphenyl silylene-screw (2-ethyl-4-(9-anthracenyl)-1-indenyl) zirconium
 dichloride, rac-diphenyl silylene-screw (2-ethyl-4-(9-phenan tolyl)-1-indenyl) zirconium
 dichloride, rac-diphenyl silylene-screw (2-ethyl-4-(4-biphenyl)-1-indenyl) zirconium dichloride,
 rac-methylenebis (2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-methylenebis (2-ethyl-
 4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-ethylene-screw (2-ethyl-4-phenyl-1-
 indenyl) zirconium dichloride, rac-ethylene-screw (2-ethyl-4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl)
 zirconium dichloride, rac-ethylene-screw (2-n-propyl-4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl) zirconium
 dichloride, rac-dimethyl gel mill-screw (2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-
 dimethyl gel mill-screw (2-ethyl-4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-
 dimethyl gel mill-screw (2-n-propyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, etc.

[0052] Moreover, the compound which replaced the zirconium in the above compounds with titanium or a hafnium can also be mentioned. In this invention, although racemic modification of said metallocene compound is used as a catalyst component, an R form or a smooth S form can also usually be used. In this invention, two or more sorts can be used combining the above metallocene compounds.

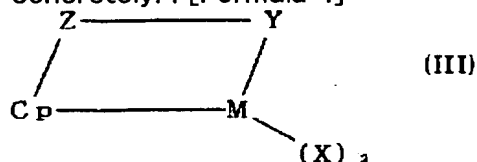
[0053] Said metallocene compound is Journal of Organometallic Chem.288 (1985), the 63-67th page, and the European Patent application public presentation 0,320,762nd. It can manufacture according to a number specification. Moreover, it is following general formula (II): [0054] indicated by JP,3-163088,A etc. as said metallocene compound [A] other than the metallocene compound shown by said general formula (I).

[Formula 3] La MX₂ (II)

(-- M is the metal of the 4th group (titanium group) of a periodic table, or the lanthanide series among a formula, La is a part including delocalization pi bonding, the restricted geometry

configuration is given to the metal M active site, and X is the hydrocarbon group, silyl radical, or gel mill radical of the carbon numbers 1-20 which may contain a hydrogen atom, a halogen atom, a silicon atom, or a germanium atom independently, respectively.) -- the metallocene compound shown is mentioned.

[0055] Also among the compounds shown by such formula (II), it is the following type (III) concretely. : [Formula 4]



[0056] (M is titanium, a zirconium, or a hafnium among a formula. X) They are the substituent cyclopentadienyl group which is the same as that of the above, and is carrying out pi bonding of the Cp to M, and has Substituent Z, or its derivative. Z it is a part containing oxygen, sulfur, boron, or the element of the 14th group (carbon group) of the periodic table, and Y is a ligand containing nitrogen, oxygen, or sulfur, and may form the condensed ring by Z and Y. The compound shown is desirable.

[0057] Such a formula (III) As a compound shown Specifically Titanium dichloride (dimethyl (t-butyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane), Titanium dichloride, (t-butyl amide) (-1, 2-ethane diyl) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) Titanium dichloride, (Dibenzyl (t-butyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane) Dibenzyl titanium, (Dimethyl (t-butyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane) Dimethyl titanium, (Dimethyl (t-butyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane) Dibenzyl titanium, (t-butyl amide) (-1, 2-ethane diyl) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) Dineopentyl titanium, (Methylamide) (-1, 2-ethane diyl) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) Diphenyl titanium, (Phenyl phosphide) (methylene) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) Dibenzyl titanium, (Dibenzyl (t-butyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane) JI (trimethylsilyl) titanium, (Dimethyl (benzyl amide) (eta5-cyclopentadienyl) silane) Dibenzyl titanium, (Dimethyl (phenyl phosphide)-(tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane) Dibenzyl titanium, (Tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) (-1, 2-ethane diyl) Dibenzyl titanium, (2-eta5-(tetramethylcyclopentadienyl)-1-methyl-ETANO rate (2-)) Dimethyl titanium, (2-eta5-(tetramethylcyclopentadienyl)-1-methyl-ETANO rate (2-)) Dimethyl titanium, (2-(a [4],b [4],a [8], 9, 9 a-eta) (- 9H-fluorene-9-IRU) cyclo hexano rate (2-)) (2-(a [4],b [4],a [8], 9, 9 a-eta) (- 9H-fluorene-9-IRU) cyclo hexano rate (2-)) Dibenzyl JIRUCHITAN etc. is mentioned.

[0058] In this invention, two or more sorts of metallocene compounds shown by the above formulas (II) can be combined, and can also be used. In said explanation, although illustrated about the titanium compound as a metallocene compound, the compound which transposed titanium to the zirconium or the hafnium can also be illustrated.

[0059] These compounds may be used independently and may be used combining two or more sorts. On the occasion of preparation of long-chain branch-type ethylene, an alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B), the metallocene compound shown by said general formula (I) is preferably used also in the metallocene compound mentioned above.

[0060] The organic aluminum oxy compound [B] used for preparation of a metallocene system catalyst may be an organic aluminum oxy compound of benzene insolubility which may be well-known alumino oxan and is conventionally illustrated by JP,2-78687,A. Well-known alumino oxan can be conventionally manufactured, for example by the following approaches.

[0061] (1) How to make organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, add and react to hydrocarbon medium suspension, such as the salts containing the compound containing the water of adsorption, or water of crystallization, for example, a magnesium chloride hydrate, a copper-sulfate hydrate, an aluminum-sulfate hydrate, a nickel-sulfate hydrate, and the 1st cerium hydrate of chlorination, and collect as a solution of a hydrocarbon.

(2) How to make water, ice, or a steam act on organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, directly, and collect as a solution of a hydrocarbon in media, such as benzene,

toluene, ethyl ether, and a tetrahydrofuran.

[0062] (3) How to make organic stannic-acid ghosts, such as dimethyl tin oxide and dibutyltin oxide, react to organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, in media, such as Deccan, benzene, and toluene. In addition, this alumino oxan may contain a little organic metal component. Moreover, after distilling and removing a solvent or an unreacted organoaluminium compound from the collected aforementioned alumino oxan solution, you may remelt to a solvent.

[0063] As an organoaluminium compound used in the case of manufacture of alumino oxan Specifically Trimethylaluminum, triethylaluminum, TORIPURO pill aluminum, Triisopropyl aluminum, Tori n-butyl aluminum, triisobutylaluminum, Tori sec-butyl aluminum, Tori tert-butyl aluminum, Tripentylaluminium, trihexyl aluminium, trioctyl aluminum, Trialkylaluminiums, such as tridecyl aluminium; Tricyclohexyl aluminum, Tricyclo alkylaluminum, such as tricyclo octyl aluminum; Dimethyl aluminum chloride, Dialkyl aluminum halide, such as a diethylaluminium chloride, diethyl aluminum bromide, and diisobutyl aluminum chloride; A diethyl aluminum hydride, Dialkylaluminium hydrides, such as a diisobutyl aluminum hydride; A dimethyl aluminum methoxide, Dialkyl aluminum alkoxides, such as diethyl aluminum ethoxide; dialkyl aluminum ARIROKISHIDO, such as a diethyl aluminum phenoxide, etc. is mentioned. Especially in these, trialkylaluminium and tricyclo alkylaluminum are desirable.

[0064] Moreover, as an organoaluminium compound used in the case of manufacture of alumino oxan, the isoprenyl aluminum shown by formula $(i-C \text{ four } H_9) \times A y z (C \text{ five } H_{10})$ (x, and y and z are positive numbers and are $z \geq 2x$ among a formula.) can also be used. Two or more sorts of aforementioned organoaluminium compounds can be combined, and can also be used.

[0065] As a solvent used in the case of manufacture of alumino oxan For example, aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, a xylene, a cumene, and a cymene; A pentane, A hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, hexadecane, Aliphatic hydrocarbon, such as an OKUTA decane; A cyclopentane, a cyclohexane, Alicycle group hydrocarbons, such as cyclooctane and methylcyclopentane; A gasoline, Halogenated hydrocarbon solvents, such as a halogenide of hydrocarbon solvents, such as petroleum fractions, such as kerosene and gas oil, and said aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, and an alicycle group hydrocarbon, a division chlorination object, and a bromination object, are mentioned. Furthermore, ether, such as ethyl ether and a tetrahydrofuran, can also be used. Especially aromatic hydrocarbon is desirable among these solvents.

[0066] As a compound [C] which reacts with said metallocene compound [A] and forms an ion pair, the Lewis acid indicated by a ***** 1-No. 501950 official report, a ***** 1-No. 502036 official report, JP,3-179005,A, JP,3-179006,A, JP,3-207703,A, JP,3-207704,A, the U.S. Pat. No. 5321106 specification, etc., an ionicity compound and a borane compound, and a carborane compound can be mentioned.

[0067] As said Lewis acid, magnesium content Lewis acid, aluminum content Lewis acid, boron content Lewis acid, etc. are mentioned, and boron content Lewis acid is [among these] desirable. Specifically as boron content Lewis acid, the compound shown by following general formula: $BR_8 R_9 R_{10}$ (R_8 , R_9 , and R_{10} show independently among a formula the phenyl group which may have substituents, such as a fluorine atom, a methyl group, and a trifluoromethyl radical, or a fluorine atom, respectively.) can be illustrated.

[0068] Specifically as boron content Lewis acid shown by said general formula, trifluoro boron, triphenyl boron, tris (4-fluoro phenyl) boron, tris (3, 5-difluoro phenyl) boron, tris (4-fluoro methylphenyl) boron, tris (pentafluorophenyl) boron, tris (p-tolyl) boron, tris (o-tolyl) boron, tris (3, 5-dimethylphenyl) boron, etc. are mentioned. Especially among these, tris (pentafluorophenyl) boron is desirable.

[0069] Said ionicity compound is a salt which consists of a cationic compound and an anionic compound. By reacting with said metallocene compound [A], an anion cation-izes a metallocene compound [A] and has the work which stabilizes a transition-metals cation kind by forming an ion pair. The anion which there are [anion] an organic boron compound anion, an organic arsenical compound anion, an organoaluminium compound anion, etc., and stabilizes a transition-metals cation kind with bulky comparatively as such an anion is desirable. As a cation, a metal

cation, an organic metal cation, a carbonium cation, a TORIPIUMU cation, an oxonium cation, a sulfonium cation, a phosphonium cation, an ammonium cation, etc. are mentioned. Specifically, triphenyl cull BENIUMU cation, tributyl ammonium cation, N, and N-dimethylanmonium cation, a ferro SENIUMU cation, etc. can be illustrated.

[0070] As said ionicity compound, the ionicity compound which has an organic boron compound anion is desirable. Specifically Triethyl ammonium tetrapod (phenyl) boron, TORIPURO pill ammonium tetrapod (phenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (phenyl) boron, trimethylammonium tetrapod (p-tolyl) boron, Trimethylammonium tetrapod (o-tolyl) boron, tributyl ammonium tetrapod (pentafluorophenyl) boron, TORIPURO pill ammonium tetrapod (2, 4-dimethylphenyl) boron, Tributyl ammonium tetrapod (3, 5-dimethylphenyl) boron, Tributyl ammonium tetrapod (p-trifluoro methylphenyl) boron, Trialkyl permutation ammonium salt;N, such as Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (o-tolyl) boron and Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (4-fluoro phenyl) boron, N-dimethyl anilinium tetrapod (phenyl) boron, N and N-diethyl anilinium tetrapod (phenyl) boron, N, and N- N [, such as 2, 4, and 6-pentamethylanilinium tetrapod (phenyl) boron,] and N-dialkyl anilinium salt; JI (n-propyl) ammonium tetrapod (pentafluorophenyl) boron -- Dialkyl ammonium salt, such as dicyclohexyl ammonium tetrapod (phenyl) boron; Triphenyl phosphonium tetrapod (phenyl) boron, Thoria reel phosphonium salt, such as Tori (methylphenyl) phosphonium tetrapod (phenyl) boron and Tori (dimethylphenyl) phosphonium tetrapod (phenyl) boron, etc. is mentioned.

[0071] As an ionicity compound containing a boron atom, triphenylcarbeniumtetrakis (pentafluorophenyl)borate, N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate and ferro SENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate can also be mentioned. Moreover, the ionicity compound containing the following boron atoms can also be illustrated. (In addition, although the opposite ion in the ionicity compound enumerated below is Tori (n-butyl) ammonium, it is not limited to this.)

[0072] The salt, for example, screw [Tori (n-butyl) ammonium] nona borate, of an anion, Screw [Tori (n-butyl) ammonium] deca borate, screw [Tori (n-butyl) ammonium] undeca borate, Screw [Tori (n-butyl) ammonium] dodeca borate, screw [Tori (n-butyl) ammonium] deca chloro deca borate, Screw [Tori (n-butyl) ammonium] dodeca chloro dodeca borate, Tori (n-butyl) ammonium-1-cull BADEKA borate, Tori (n-butyl) ammonium-1-KARUBA undeca borate, Tori (n-butyl) ammonium-1-KARUBA dodeca borate, Tori (n-butyl) ammonium-1-trimethylsilyl-1-cull BADEKA borate, The still more nearly following borane compounds, such as Tori (n-butyl) ammonium BUROMO-1-KARUBA dodeca borate, a carborane compound, etc. can be mentioned. These compounds are used as Lewis acid and an ionicity compound.

[0073] As a salt of a borane compound, a carborane complex compound, and a carborane anion For example, decaborane (14), 7, 8-JIKARUBA undeca borane (13), 2, 7-JIKARUBA undeca borane (13), the undeca hydride -7, the 8-dimethyl -7, 8-JIKARUBA undeca borane, The dodeca hydride-11-methyl -2, 7-JIKARUBA undeca borane, Tori (n-butyl) ammonium 6-cull BADEKA borate (14), Tori (n-butyl) ammonium 6-cull BADEKA borate (12), Tori (n-butyl) ammonium 7-KARUBA undeca borate (13), Tori (n-butyl) ammonium 7, 8-dicarba undecaborate (12), Tori (n-butyl) ammonium 2, 9-dicarba undecaborate (12), The Tori (n-butyl) ammonium dodeca hydride-8-methyl 7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undeca hydride 8-ethyl -7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undeca hydride-8-butyl -7, 9-dicarba undecaborate, The Tori (n-butyl) ammonium undeca hydride-8-allyl compound -7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undeca hydride-9-trimethylsilyl -7, 8-dicarba undecaborate, the Tori (n-butyl) ammonium undeca hydride -4, 6-dibromo-7-KARUBA undeca borate, etc. are mentioned.

[0074] As a carborane compound and a salt of carborane, the 4-cull BANONA borane (14), 1, 3-JIKARUBA nona borane (13), 6, and 9-JIKARUBA decaborane (14) dodeca hydride-1-phenyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, the dodeca hydride-1-methyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, the undeca hydride -1, the 3-dimethyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, etc. are mentioned, for example.

[0075] Furthermore, the following compounds can also be illustrated. (In addition, although the opposite ion in the ionicity compound enumerated below is Tori (n-butyl) ammonium, it is not

limited to this.)

The salt of metal carborane, and a metal borane anion (III), for example, Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride -1, 3-JIKARUBA nona borate) cobaltate Tori (n-butyl) ammonium screw (undeca hydride -7, 8-dicarba undecaborate) FERETO (ferrate) (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undeca hydride -7, 8-dicarba undecaborate) cobaltate (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (undeca hydride -7, 8-dicarba undecaborate) NIKKE rate (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (undeca hydride -7, 8-dicarba undecaborate) KYUBU rate (cuprate) (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undeca hydride -7, 8-dicarba undecaborate) AURETO (metal salt) (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride -7, 8-dimethyl -7, 8-dicarba undecaborate) FERETO (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride -7, 8-dimethyl -7, 8-dicarba undecaborate) clo mate (chromate) (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (TORIBUROMOOKUTA hydride -7, 8-dicarba undecaborate) cobaltate (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (dodeca hydride JIKARUBADODEKA borate) cobaltate (III), A screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (dodeca hydride dodeca borate) NIKKE rate (III), A tris [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undeca hydride-7-KARUBA undeca borate) clo mate (III), Screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undeca hydride-7-KARUBA undeca borate) comics NETO (IV), Screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undeca hydride-7-KARUBA undeca borate) cobaltate (III), A screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undeca hydride-7-KARUBA undeca borate) NIKKE rate (IV) etc. is mentioned.

[0076] Two or more sorts of above compounds [C] can be combined, and can also be used. the organoaluminium compound [D] used by this invention -- for example, following (general formula a): $R_{11}n AlX_{3-n} \dots$ (a) -- (R11 is the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12 among a formula, X is a halogen atom or a hydrogen atom, and n is 1-3.) -- it can be shown.

[0077] Said formula (a) Setting, R11 is the hydrocarbon group, for example, the alkyl group, cycloalkyl radical, or aryl group of carbon numbers 1-12, and, specifically, is a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, an isobutyl radical, a pentyl radical, a hexyl group, an octyl radical, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a phenyl group, a tolyl group, etc.

[0078] As such an organoaluminium compound Specifically Trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropyl aluminum, Alkenyl aluminum, such as trialkylaluminum; isoprenyl aluminum, such as triisobutylaluminum, trioctyl aluminum, and Tori 2-ethylhexyl aluminum; Dimethyl aluminum chloride, A diethylaluminum chloride, diisopropyl aluminum chloride, Dialkyl aluminum halide, such as diisobutyl aluminum chloride and dimethyl aluminum bromide; Methylaluminium sesquichloride, Ethylaluminium sesquichloride, isopropylaluminium sesquichloride, Alkylaluminium sesquihalide, such as butyl aluminum sesquichloride and ethylaluminiumsesquibromide; Methyl aluminum dichloride, ethyl aluminum dichloride, isopropyl aluminum dichloride, and ethyl aluminum -- a jib -- alkylaluminum hydrides, such as alkylaluminum dihalide; diethyl aluminum hydrides, such as ROMIDO, and a diisobutyl aluminum hydride, etc. are mentioned.

[0079] Moreover, the following formula as an organoaluminium compound [D] (b) : $R_{11}n AlY_{3-n} \dots$ (b) (R11 among a formula) Said formula (a) It is the same as that of R11 which can be set. Y - Twelve OR and -OSi R133 A radical and -OAlR142 A radical and -NR152 Radical, - Si R163 A radical or -N(R17) AlR182 It is a radical and n is 1-2. R12, R13, R14, and R18 it is a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, an isobutyl radical, a cyclohexyl radical, a phenyl group, etc., R15 is a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, a phenyl group, a trimethylsilyl radical, etc., and R16 and R17 are a methyl group, an ethyl group, etc. The compound shown can also be used.

[0080] Specifically as such an organoaluminium compound, the following compounds are mentioned.

(i) $R_{11}n aluminum(OR_{12})_3-n$ The compound shown, for example, a dimethyl aluminum methoxide, diethyl aluminum ethoxide, diisobutyl aluminum methoxide, etc.

[0081] (ii) $R_{11}n aluminum(OSi R_{133})_3-n$ The compound shown, for example, (C two H5), 2aluminum, (OSi 3 (CH3)), 2 (iso-C four H9) aluminum (OSi 3 (CH3)), 2 (iso-C four H9) aluminum (OSi 3 (C two H5)), etc.

(iii) $R_{11}n aluminum(OAlR_{142})_3-n$ The compound shown, for example, (C two H5), 2 aluminum, (OAl2 (C two H5)), 2 (iso-C four H9) aluminum (OAl2 (iso-C4H9)), etc.

[0082] (iv) R11n aluminum(NR152)3-n The compound shown, For example, (CH₃)₂ aluminum (N (C two H5) 2), 2 (C two H5) aluminum (NH (CH₃)), (CH₃)₂ aluminum (NH (C two H5)), 2 (C two H5) aluminum [N(Si 3 (CH₃)) 2], 2 (iso-C four H9) aluminum [N(Si 3 (CH₃)) 2], etc.

(v) R11n aluminum(Si R163)3-n The compound shown, for example, (iso-C four H9)₂ aluminum etc., (Si 3 (CH₃))

[0083] They are R113 aluminum, R11n aluminum(OR12)3-n, and R11n aluminum(OAIR142)3-n also among these. The organoaluminium compound shown can be mentioned as a suitable example, R11 is an isoalkyl group, and especially the compound that is n= 2 is desirable. Two or more sorts of these organoaluminium compounds can be combined, and they can also be used. The metallocene system catalyst used by this invention can be formed from a metallocene compound [A] and an organic aluminum oxy compound [B], as the above metallocene compounds [A] are included, for example, being described above. Moreover, it may be formed from a metallocene compound [A] and the compound (E) which reacts with a metallocene compound [A] and forms an ion pair, and an organic aluminum oxy compound [B] and the compound [C] which reacts with a metallocene compound [A] and forms an ion pair can also be further used together with a metallocene compound [A]. Moreover, in these modes, especially the thing for which an organoaluminium compound [D] is further used together is desirable.

[0084] In this invention, a metallocene compound [A] is converted per polymerization volume of 1l., and into a transition-metals atom, and is usually preferably used in the amount of about 0.0001 to 0.05 millimol about 0.00005 to 0.1 millimol. Moreover, an organic aluminum oxy compound [B] can be used to one mol of transition-metals atoms in an amount from which about 1-10,000 mols of aluminum atoms usually become 10-5,000 mols preferably.

[0085] The compound [C] which reacts with a metallocene compound [A] and forms an ion pair is used to one mol of transition-metals atoms in an amount from which about 0.5-20 mols of boron atoms usually become 1-10 mols preferably. Furthermore, about 0-1,000 mols [D] of organoaluminium compounds are usually used if needed to one mol of boron atoms in the compound [C] which forms the aluminum atom or ion pair in an organic aluminum oxy compound [B] in an amount which becomes about 0-500 mols preferably.

[0086] If copolymerization of ethylene, the alpha olefin of carbon numbers 3-20, and the disconjugate polyene is carried out using the above metallocene system catalysts, long-chain branch-type ethylene, an alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) can be obtained in the outstanding polymerization activity. In addition, using the 5th group transition-metals compound system catalysts, such as a vanadium system catalyst, even if it carries out copolymerization of ethylene, the alpha olefin of carbon numbers 3-20, and the disconjugate polyene, copolymer rubber cannot be obtained in sufficient polymerization activity.

[0087] Moreover, in case ethylene, 1-butene and disconjugate polyene copolymer rubber, ethylene propylene diene copolymer rubber (EPDM), etc. are manufactured using the 5th group transition-metals compound system catalyst, the class of disconjugate polyene is also limited to norbornene ring content polyenes, such as 5-ethylidene-2-norbornene (ENB), in many cases.

[0088] On the other hand, if a metallocene system catalyst is used like this invention, chain-like disconjugate polyene, such as methyl OKUTA dienes (MOD), such as the various polyenes -1 which it is not limited to norbornene ring content polyenes, and were mentioned above, for example, 7-methyl, and 6-OKUTA diene, can carry out copolymerization of the disconjugate polyene.

[0089] In this invention, in case copolymerization of ethylene, the alpha olefin of carbon numbers 3-20, and the disconjugate polyene is carried out, after preparing said metallocene compound [A] which constitutes a metallocene system catalyst, an organic aluminum oxy compound [B], the compound [C] which forms an ion pair, and the metallocene system catalyst which may supply an organoaluminium compound [D] to a polymerization reactor separately further, respectively, and contains a metallocene compound [A] beforehand, a copolymerization reaction may be presented.

[0090] moreover -- the time of preparing a metallocene system catalyst -- a catalyst component and a reaction -- an inactive solvent can be used and, specifically, halogenated hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as alicycle group hydrocarbons, such as

aliphatic hydrocarbon, such as a propane, butane, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, and kerosene, a cyclopentane, a cyclohexane, and methylcyclopentane, benzene, toluene, and a xylene, ethylene chloride, chlorobenzene, and dichloromethane, can be used as such an inert solvent. These solvents are independent, or can be combined and used.

[0091] Mixed contact of the -100 – 200 degrees C of the compounds [C] and organoaluminium compounds [D] which form said metallocene compound [A], an organic aluminum oxy compound [B], and an ion pair can usually be preferably carried out at -70 – 100 degrees C. ethylene, the alpha olefin of carbon numbers 3–20, and copolymerization with disconjugate polyene -- usually -- 40 – 200 degrees C -- desirable -- 50 – 150 degrees C -- especially -- desirable -- 60 – 120 degrees C -- it is -- atmospheric pressure -100 kg/cm² -- desirable -- atmospheric pressure -50 kg/cm² -- especially -- desirable -- atmospheric pressure -30 kg/cm² It can carry out under conditions.

[0092] Although this copolymerization reaction can be carried out with various polymerization methods, it is desirable to carry out according to solution polymerization. Under the present circumstances, the above solvents can be used as a polymerization solvent. Although copolymerization can be performed also in which approach of a batch type, half-continuous system, and continuous system, it is desirable to carry out with continuous system. Furthermore, a reaction condition can be changed, and a polymerization can be divided into two or more steps, and can also be performed.

[0093] Moreover, the ethylene, the alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) used by this invention can also adjust the molecular weight of this copolymer rubber (B) by being able to adjust by changing polymerization conditions, such as polymerization temperature, and controlling the amount of the hydrogen (molecular weight modifier) used, although obtained by approach which was mentioned above.

[0094] this invention -- setting -- ethylene, an alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) -- the total quantity 100 weight section of crystalline polyolefin resin (A), and ethylene, an alpha olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (B) -- receiving -- $90 - 40$ weight section -- $80 - 45$ weight section comes out comparatively preferably, and it is used.

[0095] The softener (C) and/or inorganic bulking agent (D) other than crystalline polyolefin resin (A), and ethylene, an alpha olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (B) can be included in the thermoplastic-elastomer-olefin constituent used by other component this inventions if needed.

[0096] The softener usually used for rubber can be used as said softener (C). Specifically Process oil, a lubricating oil, a paraffin oil, a liquid paraffin, Coal tar system softeners, such as petroleum system softener; coal tars, such as petroleum asphalt and vaseline, and a coal-tar pitch; Castor oil, Fatty-oil system softener; tall oil; factices, such as linseed oil, rapeseed oil, soybean oil, and palm oil (factice); Beeswax, Lows, such as a carnauba wax and lanolin; A ricinoleic acid, a palmitic acid, Fatty acids, such as stearin acid, barium stearate, calcium stearate, and lauric-acid zinc, and a fatty-acid salt; naphthenic acid; Pine oil, Rosin or its derivative; Terpene resin, petroleum resin, atactic polypropylene, Synthetic macromolecule matter, such as cumarone indene resin; Dioctyl phthalate, Ester system softeners, such as dioctyl adipate and dioctyl sebacate; a micro crystallin wax, liquid polybutadiene, denaturation liquid polybutadiene, liquefied thiokol, and hydrocarbon system synthetic lubricating oil etc. can be mentioned.

[0097] these softeners (C) -- the total quantity 100 weight section of crystalline polyolefin resin (A), and ethylene, an alpha olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (B) -- receiving -- usually -- the $2 - 100$ weight section -- $5 - 80$ weight section comes out comparatively preferably, and it is used. If a softener (C) is used at an above rate, the thermoplastic-elastomer constituent obtained is excellent in the fluidity at the time of shaping, and does not reduce the mechanical physical properties of the Plastic solid, and thermal resistance and its heat-resistant aging nature are also good.

[0098] Specifically as said inorganic bulking agent (D), a calcium carbonate, a calcium silicate, clay, a kaolin, talc, a silica, the diatom earth, mica powder, asbestos, an alumina, a barium sulfate, an aluminum sulfate, a calcium sulfate, basic magnesium carbonate, molybdenum disulfide,

graphite, a glass fiber, a bulb, milt balun, a basic magnesium sulfate whisker, a titanic-acid calcium whisker, a boric-acid aluminum whisker, etc. are mentioned.

[0099] these inorganic bulking agents (D) -- the total quantity 100 weight section of crystalline polyolefin resin (A), and ethylene, an alpha olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (B) -- receiving -- usually -- the 2 - 100 weight section -- 2 - 50 weight section comes out comparatively preferably, and it is used. If the amount of the inorganic bulking agent (D) used is made into the above rates, the thermoplastic-elastomer constituent obtained will have good rubber elasticity and fabrication nature, and the seal member for automobiles excellent in seal nature will be obtained.

[0100] Other rubber other than crystalline polyolefin resin (A) ethylene, an alpha olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (B), a softener (C), and an inorganic bulking agent (D), such as a polyisobutylene, isobutylene isoprene rubber, propylene ethylene copolymer rubber, ethylene propylene copolymer rubber, and an ethylene propylene, nonconjugated diene copolymer rubber, can be included in the thermoplastic-elastomer-olefin constituent used by this invention. As an example of an ethylene propylene and nonconjugated diene copolymer rubber, ethylene propylene and 5-ethylidene-2-norbornene copolymer rubber, ethylene propylene dicyclopentadiene copolymer rubber, etc. are mentioned. The propylene ethylene copolymer rubber beyond 50 mol % has a polyisobutylene, isobutylene isoprene rubber, and an especially desirable propylene content among other rubber of these. These rubber is independent or can be used combining two or more sorts.

[0101] moreover -- the case where other above rubber is used in this invention -- the total quantity 100 weight section of crystalline polyolefin resin (A), and ethylene, an alpha olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (B) -- receiving -- usually -- the 2 - 200 weight section -- the 5 - 150 weight section comes out comparatively preferably, and it uses. Furthermore, lubricant, such as a well-known heat-resistant stabilizer, an antioxidant, a weathering stabilizer, an antistatic agent, metal soap, and a wax, etc. can be conventionally added in the range which does not spoil the purpose of this invention in the thermoplastic-elastomer-olefin constituent used by this invention.

[0102] The thermoplastic-elastomer-olefin constituent used by this invention is obtained by heat-treating dynamically the mixture of the crystalline polyolefin resin (A) mentioned above, a softener (C), an inorganic bulking agent (D) which are blended with ethylene, an alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) if needed, etc., etc. under existence of the following organic peroxide, and constructing a bridge. Here, it says kneading in the state of melting "heat-treated dynamically."

[0103] As organic peroxide used by this invention, specifically Dicumyl peroxide, G tert-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-G (tert-butylperoxy) hexane, 2, the 5-dimethyl -2, 5-G (tert-butylperoxy) hexyne - 3, 1, 3-screw (tert-butylperoxy isopropyl) benzene, 1 and 1-screw (tert-butylperoxy) - 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, n-butyl -4, 4-screw (tert-butylperoxy) valerate, Benzoyl peroxide, p-chloro benzoyl peroxide, 2, 4-dichlorobenzoyl peroxide, tert-butylperoxy benzoate, tert-butyl peroxyisopropyl carbonate, diacetyl peroxide, lauroyl peroxide, tert-butyl cumyl peroxide, etc. are mentioned.

[0104] It is 2 and 5-dimethyl at the point of odor nature and scorching stability among these. - 2, 5-G (tert-butylperoxy) hexane, 2, the 5-dimethyl -2, 5-G (tert-butylperoxy) hexyne - 3, 1, and 3-screw (tert-butylperoxy isopropyl) benzene is desirable, and 2, the 5-dimethyl -2, and 5-G (tert-butylperoxy) hexane are the most desirable especially.

[0105] The polyisobutylene and isobutylene isoprene rubber with which such organic peroxide is blended the whole processed material, i.e., crystalline polyolefin resin (A) ethylene and an alpha olefin, disconjugate polyene copolymer rubber (B), and if needed, and a propylene content are usually used to more than 50 mol % and the desirable total quantity 100 weight sections of other rubber, such as propylene ethylene copolymer rubber beyond 65 mol %, in 0.02 - 3 weight section and an amount which serves as 0.05 - 1 weight section preferably. By making the loadings of organic peroxide into said range, a moderate degree of cross linking is obtained and sufficient thermal resistance, tractive characteristics, elastic recovery, impact resilience, and a moldability are obtained.

[0106] Moreover, phenol resin can also be used as a cross linking agent. The amount of the phenol resin used In this case, the whole processed material (A), i.e., crystalline polyolefin resin, Ethylene, an alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber (B) It reaches. The polyisobutylene and isobutylene isoprene rubber which are blended if needed, and a propylene content receive more than 50 mol % and the desirable total quantity 100 weight sections of other rubber, such as propylene ethylene copolymer rubber beyond 65 mol %. usually, 1 - 20 weight section -- desirable -- 2 - 15 weight section -- it is 3 - 12 weight section still more preferably.

[0107] In this invention, the bridge formation processing by said organic peroxide is faced. Sulfur, P-quinonedioxime, p, and p'-dibenzoyl quinonedioxime, An N-methyl-N-4-dinitroso aniline, a nitrosobenzene, diphenylguanidine, Trimethylol propane-N, a peroxy bridge formation assistant like N'-m-phenylenedimaleimide, Or a divinylbenzene, a triaryl SHIANU rate, ethylene glycol dimethacrylate, Diethylene-glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, A polyfunctional vinyl monomer like a polyfunctional methacrylate monomer like trimethylolpropanetrimethacrylate and allyl compound methacrylate, vinyl butyrate, and vinyl stearate can be blended.

[0108] By using the above compounds, homogeneity and crosslinking reaction [****] are expectable. Especially, in this invention, a divinylbenzene is the most desirable. It is easy to deal with a divinylbenzene, and in order compatibility with the crystalline polyolefin resin (A), and the ethylene, the alpha olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (B) which are the principal component of the aforementioned constructed bridge processing object is good, and to have the operation which solubilizes organic peroxide and to work as a dispersant of organic peroxide, the bridge formation effectiveness by heat treatment is homogeneous, and the thermoplastic-elastomer constituent which maintained balance with a fluidity and physical properties is obtained.

[0109] Compounds, such as the above bridge formation assistants or a polyfunctional vinyl monomer, are usually used below 2 weight sections to said whole processed material 100 weight section in an amount which serves as 0.3 - 1 weight section preferably. Moreover, in order to promote disassembly of organic peroxide, decomposition accelerators, such as naphthenate, such as the third class amines, such as triethylamine, tributylamine, 2 and 4, and 6-Tori (dimethylamino) phenol, aluminum and cobalt, vanadium, copper, calcium, a zirconium, manganese, magnesium, lead, and mercury, may be used.

[0110] It is desirable to perform dynamic heat treatment in this invention using a biaxial extruder, and it is desirable to carry out under inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen and carbon dioxide gas. From the melting point of crystalline polyolefin resin (A), the range of the temperature of heat treatment is 300 degrees C, and it is usually 170-270 degrees C preferably 150-280 degrees C. Mixing time is usually for 1 - 10 minutes preferably for 1 - 20 minutes. moreover, the highest shear rate which receives the shearing force applied within an extruder -- 10-100,000sec⁻¹ -- usually -- 100-50,000sec⁻¹ -- desirable -- 1,000-10,000sec⁻¹ -- it is the range of 2,000-7,000sec⁻¹ still more preferably. Furthermore, dynamic heat treatment in this invention is degree type: [0111].

[Equation 9] $5.5 < 2.2 \log X + \log Y - \log Z + (T - 180) / 100 < 6.5$ (T among Formula) it is the resin temperature (degree C) in the dice outlet of an extruder, and X is the diameter of a screw of an extruder (mm), Y is the highest shear rate (sec⁻¹) received within an extruder, and Z is an extrusion outlet (kg/h). It is carried out according to the conditions shown. Here, the highest shear rate (Y) received within an extruder is degree type: [0112].

[Equation 10] $Y(\text{sec}^{-1}) = [(\text{the diameter of a screw of an extruder; } X(\text{mm})) \times \text{p} \times (\text{screw speed for 1 second (rps)})] / (\text{distance of the narrowest part of the path clearance (gap) between the knee DINGU segments (kneading segment) of a barrel wall and a screw (mm)})$

It is come out and shown.

[0113] According to this invention, the thermoplastic-elastomer-olefin constituent which consists of crystalline polyolefin resin (A), and ethylene, an alpha olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (B) and over which the bridge was constructed is obtained by dynamic heat treatment mentioned above. In addition, in this invention, the case where 20 % of the weight or more of gel contents measured by the following approach as the bridge was constructed over

the thermoplastic-elastomer constituent is in 45% of the weight or more of within the limits preferably especially is said.

[0114] The measuring method of a gel content: Extract 100mg of samples of a thermoplastic-elastomer constituent, and after the sample which judged this to the 0.5mmx0.5mmx0.5mm split is immersed in a 30ml cyclohexane at 23 degrees C in a well-closed container for 48 hours, dry a sample until it becomes constant weight at drawing and a room temperature on a filter paper for 72 hours or more. Let the value which subtracted the weight of the crystalline polyolefin resin (A) in the sample before weight and cyclohexane immersion of all cyclohexane insolubility components other than a polymer component (a fibrous filler, a bulking agent, pigment, etc.) from the weight of this desiccation residue be "the amended final mass (Y)." On the other hand, let weight of the ethylene, the alpha olefin, and disconjugate polyene copolymer rubber in a sample (B) be "the amended initial mass (X)." A gel content is calculated here by the following formula.

[0115]

[Equation 11]

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-11247

(P2001-11247A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	4 F 2 0 7
B 2 9 C 47/92		B 2 9 C 47/92	4 J 0 0 2
B 6 0 J 10/08		B 6 0 J 5/00	5 0 1 H
// B 2 9 K 19:00			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平11-181024

(22) 出願日 平成11年6月28日 (1999.6.28)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 小林 恭子

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社社内

(72) 発明者 伊藤 雄一

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社社内

(74) 代理人 100091096

弁理士 平木 祐輔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動車用シール部材

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 シール性、引張強度、破断伸度に優れる自動車用シール部材を提供すること。

【解決手段】 結晶性ポリオレフィン樹脂Aが10～60重量部と、炭素数3～20の α -オレフィンを含むエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムBの90～40重量部 (A+Bの合計は100重量部) とから構成され、後者の共重合体ゴムBは、メタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンと非共役ポリエンとをランダム共重合して得られる架橋された熱可塑性エラストマー組成物であって、エチレン及び α -オレフィンから夫々導かれる単位とのモル比含有率、ヨウ素価、極限粘度等が限定され、かつ、押出工程における動的な熱処理条件が、樹脂温度、押出機のスクリュウ径、最高剪断速度、押出量等によって数式的に限定される条件下に製造される自動車用シール部材と、その製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 10～60重量部と、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) 90～40重量部 [(A) 及び (B) の合計は100重量部である。] とから構成され、該エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) が架橋された熱可塑性エラストマー組成物であって、該エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) が、メタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンと非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより得られ、(1) (a) エチレンから導かれる単位と (b) 炭素数3～20の α -オレフィンから導かれる単位とを、 $40/60 \sim 95/5$ [(a) /

(b)] のモル比で含有し、(2) ヨウ素価が1～50であり、(3) 135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が $1.0 \sim 10 \text{ dl/g}$ であり、かつ、該熱可塑性エラストマー組成物が、次式：

【数1】 $5.5 < 2.2 \log X + \log Y - \log Z + (T - 180) \div 100 < 6.5$

(式中、Tは、押出機のダイス出口での樹脂温度 (℃) であり、Xは、押出機のスクリュウ径 (mm) であり、Yは、押出機内で受ける最高剪断速度 (sec^{-1}) であり、Zは、押出量 (kg/h) である。) で示される条件に従って動的に熱処理することにより製造されることを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物からなる自動車用シール部材。

【請求項2】 前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) が、(4) 前記 (3) で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、その極限粘度 $[\eta]$ を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムと同一重量平均分子量 (光散乱法による) であるエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]_{\text{blank}}$ との比 $[g \eta^* (= [\eta] / [\eta]_{\text{blank}})]$ が0.2～0.95である請求項1記載の自動車用シール部材。

【請求項3】 前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) が、(5) ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T\alpha\alpha$ に対する $T\alpha\beta$ の強度比D ($T\alpha\beta / T\alpha\alpha$) が0.5以下であり、(6) ^{13}C -NMRスペクトル及び次式：

【数2】 $B\text{値} = [P_{\text{OE}}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_O])$

(式中、 $[P_E]$ は、ランダム共重合体ゴム中の (a) エチレンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[P_O]$ は、ランダム共重合体ゴム中の (b) α -オレフィンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[P_{\text{OE}}]$ はランダム共重合体ゴムにおける全ダイアド(dyad)連鎖数に対する α -オレフィン・エチレン連鎖数の割合であ

る。) から求められるB値が、 $1.00 \sim 1.50$ であり、(7) DSCで求められるガラス転移温度 (T_g) が -50°C 以下である請求項2記載の自動車用シール部材。

【請求項4】 架橋剤の存在下に動的に熱処理することにより製造される請求項1記載の自動車用シール部材。

【請求項5】 前記架橋剤が有機過酸化化物である請求項4記載の自動車用シール部材。

【請求項6】 前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 及びエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) の合計量100重量部に対して、2～100重量部の軟化剤 (C) 及び/又は2～100重量部の無機充填剤 (D) を含有している請求項1～5のいずれか1項に記載の自動車用シール部材。

【請求項7】 ガラスランチャネルである請求項1～5のいずれか1項に記載の自動車用シール部材。

【請求項8】 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 10～60重量部と、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムであって、メタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンと非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより得られ、(1) (a) エチレンから導かれる単位と (b) 炭素数3～20の α -オレフィンから導かれる単位とを、 $40/60 \sim 95/5$ [(a) / (b)] のモル比で含有し、(2) ヨウ素価が1～50であり、(3) 135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が $1.0 \sim 10 \text{ dl/g}$ であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) 90～40重量部 [(A) 及び (B) の合計は100重量部である。] とを次式：

【数3】 $5.5 < 2.2 \log X + \log Y - \log Z + (T - 180) \div 100 < 6.5$

(式中、Tは、押出機のダイス出口での樹脂温度 (℃) であり、Xは、押出機のスクリュウ径 (mm) であり、Yは、押出機内で受ける最高剪断速度 (sec^{-1}) であり、Zは、押出量 (kg/h) である。) で示される条件に従って架橋剤の存在下に動的に熱処理することにより、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を製造し、これを所望の形状に成形することを特徴とする自動車用シール部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる自動車用シール部材に関し、更に詳しくは、引張強度、破断伸度、シール性に優れた自動車用シール部材に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車の車両においては、ガラスランチャネル、ウエザーストリップ、各種ブーツ、水切りモ

ール等、様々なシール部材が使用されている。そのうち大部分は加硫型のゴムが用いられているが、燃費向上等の観点から、近年その一部に軽量でリサイクル可能な熱可塑性エラストマーが用いられ始めている。

【0003】しかしながら、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、加硫ゴムに比べて、ゴム弾性や引張強度、破断伸度が劣るという欠点があった。特にゴム弾性が劣るとシール部品として最も重要な性能であるシール性が劣るため大きな問題となり、その改良が強く求められていた。

【0004】本発明者らは、前記のような問題を解決すべく検討した結果、メタロセン系の触媒を用いて重合した特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを用いることでシール性、引張強度、破断伸度に優れた自動車用シール部材が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のような従来技術に伴う問題点を解決するものであって、シール性、引張強度、破断伸度に優れた自動車用シール部材を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の発明を包含する。

(i) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 10~60重量部と、エチレン、炭素数3~20の α -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) 90~40重量部

〔(A) 及び (B) の合計は100重量部である。〕とから構成され、該エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) が架橋された熱可塑性エラストマー組成物であって、該エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) が、メタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数3~20の α -オレフィンと非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより得られ、(1) (a) エチレンから導かれる単位と (b) 炭素数3~20の α -オレフィンから導かれる単位とを、40/60~95/5 [(a) / (b)] のモル比で含有し、(2) ヨウ素価が1~50であり、

(3) 135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が1.0~10dl/gであり、かつ、該熱可塑性エラストマー組成物が、次式：

【0007】

【数4】 $5.5 < 2.2 \log X + \log Y - \log Z + (T - 180) \div 100 < 6.5$

(式中、Tは、押出機のダイス出口での樹脂温度 (℃) であり、Xは、押出機のスクリー径 (mm) であり、Yは、押出機内で受ける最高剪断速度 (sec⁻¹) であり、Zは、押出量 (kg/h) である。) で示される条件に従って動的に熱処理することにより製造されること

を特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物からなる自動車用シール部材。

【0008】(ii) 前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) が、(4) 前記 (3) で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、その極限粘度 $[\eta]$ を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムと同一重量平均分子量 (光散乱法による) であるエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]_{\text{blank}}$ との比 $[g\eta^* (= [\eta] / [\eta]_{\text{blank}})]$ が0.2~0.95である前記 (i) に記載の自動車用シール部材。

【0009】(iii) 前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) が、(5) ¹³C-NMRスペクトルにおけるT $\alpha\alpha$ に対するT $\alpha\beta$ の強度比D (T $\alpha\beta$ /T $\alpha\alpha$) が0.5以下であり、(6) ¹³C-NMRスペクトル及び次式：

【数5】 $B \text{ 値} = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_O])$

(式中、 $[P_E]$ は、ランダム共重合体ゴム中の(a) エチレンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[P_O]$ は、ランダム共重合体ゴム中の(b) α -オレフィンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[P_{OE}]$ はランダム共重合体ゴムにおける全ダイアド(dyad)連鎖数に対する α -オレフィン・エチレン連鎖数の割合である。) から求められるB値が、1.00~1.50であり、(7) DSCで求められるガラス転移温度 (T_g) が-50℃以下である前記 (ii) に記載の自動車用シール部材。

【0010】(iv) 架橋剤の存在下に動的に熱処理することにより製造される前記 (i) に記載の自動車用シール部材。

(v) 前記架橋剤が有機過酸化物である前記 (iv) に記載の自動車用シール部材。

(vi) 前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 及びエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) の合計量100重量部に対して、2~100重量部の軟化剤 (C) 及び/又は2~100重量部の無機充填剤 (D) を含有している前記 (i) ~ (v) のいずれかに記載の自動車用シール部材。

【0011】(vii) ガラスランチャネルである前記 (i) ~ (v) のいずれかに記載の自動車用シール部材。

(viii) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 10~60重量部と、エチレン、炭素数3~20の α -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムであって、メタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数3~20の α -オレフィンと非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより得られ、(1) (a) エチレンから導かれる単位と

(b) 炭素数3~20の α -オレフィンから導かれる単

位とを、 $40/60 \sim 95/5$ [(a)/(b)] のモル比で含有し、(2) ヨウ素価が $1 \sim 50$ であり、

(3) 135°C のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が $1.0 \sim 10 \text{ dl/g}$ であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) $90 \sim 40$ 重量部 [(A) 及び (B) の合計は 100 重量部である。] とを次式：

【0012】

【数6】 $5.5 < 2.2 \log X + \log Y - \log Z + (T - 180) \div 100 < 6.5$

(式中、Tは、押出機のダイス出口での樹脂温度 ($^\circ\text{C}$) であり、Xは、押出機のスクリー径 (mm) であり、Yは、押出機内で受ける最高剪断速度 (sec^{-1}) であり、Zは、押出量 (kg/h) である。) で示される条件に従って架橋剤の存在下に動的に熱処理することにより、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を製造し、これを所望の形状に成形することを特徴とする自動車用シール部材の製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の自動車用シール部材について具体的に説明する。本発明の自動車用シール部材は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 及びエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) から構成され、該エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) が架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物からなる。

【0014】本発明に用いる熱可塑性エラストマー組成物は、前記の結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 及びエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム

(B) の合計量 100 重量部に対して、 $2 \sim 100$ 重量部の軟化剤 (C) 及び/又は $2 \sim 100$ 重量部の無機充填剤 (D) を含有していてもよい。

【0015】また、本発明に用いる熱可塑性エラストマー組成物は、少なくとも、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) と、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) とを、架橋剤の存在下に動的に熱処理する方法で製造され、前記架橋剤は、有機過酸化物であることが好ましい。

(オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物)

【0016】結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)

本発明に用いる結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は、高圧法又は低圧法のいずれかによる 1 種又は 2 種以上のモノオレフィンを重合して得られる結晶性の高分子量固体生成物からなる。このような樹脂としては、例えばアイソタクチック及びシンジオタクチックのモノオレフィン重合体樹脂が挙げられる。これらの代表的な樹脂は商業的に入手できる。

【0017】結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) の適当な原料オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテ

ン、1-デセン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン等が挙げられる。これらのオレフィンは、単独で、又は 2 種以上混合して用いられる。

【0018】重合様式はランダム型でもブロック型でも、樹脂状物が得られればどのような重合様式を採用しても差支えない。これらの結晶性ポリオレフィン樹脂は、単独で用いてもよく、また 2 種以上組み合わせて用いてもよい。本発明に用いる結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は、MFR (ASTM D1238-65T、 230°C) が通常 $0.01 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、特に $0.05 \sim 50 \text{ g/10分}$ の範囲にあることが好ましい。

【0019】結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は、組成物の流動性及び耐熱性を向上させる役割を持っている。本発明においては、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 及びエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) の合計量 100 重量部に対して、 $10 \sim 60$ 重量部、好ましくは $15 \sim 55$ 重量部の割合で用いられる。前記のような割合で結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) を用いると、ゴム弾性に優れるとともに、成形加工性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が得られ、シール性に優れた自動車用シール部材が得られる。

【0020】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B)

本発明に用いるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) は、後述するようなメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと、炭素数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンと、非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより得られる。

【0021】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) としては、長鎖分岐型の分子構造を有しているものが好ましい。前記炭素数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン、及びこれらの組合わせが挙げられる。

【0022】これらのうち、長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを構成する α -オレフィンとしては、炭素数 $3 \sim 10$ の α -オレフ

インが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が好ましく用いられる。

【0023】長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを構成する非共役ポリエンは、炭素-炭素二重結合のうち、メタロセン系触媒で重合可能な炭素-炭素二重結合が1分子内に1個のみ存在する非共役ポリエンである。このような非共役ポリエンには、両末端がビニル基である鎖状ポリエンは含まれない。2個以上のビニル基のうち、1個が末端ビニル基である場合には、他のビニル基は末端ではなく内部オレフィンの構造をとるものが好ましい。このような非共役ポリエンとしては、脂肪族ポリエン、脂環族ポリエンが挙げられる。

【0024】前記脂肪族ポリエンとしては、具体的には、1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-エチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 3-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘプタジエン、5-エチル-1, 4-ヘプタジエン、5-メチル-1, 5-ヘプタジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、5-エチル-1, 5-ヘプタジエン、1, 6-オクタジエン、4-メチル-1, 4-オクタジエン、5-メチル-1, 4-オクタジエン、4-エチル-1, 4-オクタジエン、5-エチル-1, 4-オクタジエン、5-メチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 5-オクタジエン、5-エチル-1, 5-オクタジエン、6-エチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、6-エチル-1, 6-オクタジエン、6-プロピル-1, 6-オクタジエン、6-ブチル-1, 6-オクタジエン、4-メチル-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 4-ノナジエン、4-エチル-1, 4-ノナジエン、5-エチル-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1, 5-ノナジエン、5-エチル-1, 5-ノナジエン、6-エチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 6-ノナジエン、6-エチル-1, 6-ノナジエン、7-エチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 7-ノナジエン、8-メチル-1, 7-ノナジエン、7-エチル-1, 7-ノナジエン、5-メチル-1, 4-デカジエン、5-エチル-1, 4-デカジエン、5-メチル-1, 5-デカジエン、6-メチル-1, 5-デカジエン、5-エチル-1, 5-デカジエン、6-エチル-1, 5-デカジエン、6-メチル-1, 6-デカジエン、6-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 6-デカジエン、7-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 7-デカジエン、8-メチル-1, 7-デカジエン、7-エチル-1, 7-デカジエン、8-エチル-1, 7-デカジエン

ン、8-メチル-1, 8-デカジエン、9-メチル-1, 8-デカジエン、8-エチル-1, 8-デカジエン、6-メチル-1, 6-ウンデカジエン、9-メチル-1, 8-ウンデカジエン等が挙げられる。

【0025】また、前記脂環族ポリエンとしては、1個の不飽和結合を有する脂環部分と、内部オレフィン結合を有する鎖状部分とから構成されるポリエンが好適であり、例えば5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。また、2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン等のトリエン等を挙げることができる。これらの非共役ポリエンのうちでも、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1, 4-ヘキサジエン等が特に好ましい。これらの非共役ポリエンは、単独で、あるいは2種以上組合わせて用いることができる。

【0026】本発明で好ましく用いられる長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B) (以下「共重合体ゴム(B)」という。)は、下記のような特性を有している。

(1) エチレン/ α -オレフィン成分比

共重合体ゴム(B)は、(a)エチレンから導かれる単位と、(b)炭素数3~20の α -オレフィン(以下、単に「 α -オレフィン」と称することもある。)から導かれる単位とを、40/60~95/5、好ましくは55/45~90/10[(a)/(b)]のモル比で含有している。このようなエチレン成分/ α -オレフィン成分比のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、低温柔軟性及び耐熱性のいずれにも優れている。

【0027】(2) ヨウ素価

共重合体ゴム(B)の非共役ポリエン成分量の一指標であるヨウ素価は、1~50、好ましくは5~40である。前記のようなヨウ素価を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、加硫速度が速く、高速加硫が可能である。

(3) 極限粘度 $[\eta]$

共重合体ゴム(B)の135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ は、1.0~10dl/g、好ましくは1.2~6dl/g、更に好ましくは1.5~5dl/gである。

【0028】(4) $g\eta^*$ 値

長鎖分岐型の共重合体ゴム(B)の $g\eta^*$ 値は、0.2~0.95、好ましくは0.4~0.9、更に好ましくは0.5~0.85である。この $g\eta^*$ 値は、次式により定義される。

【0029】

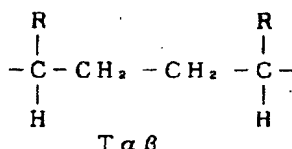
$$[\text{数7}] \quad g\eta^* = [\eta] / [\eta]_{\text{blank}}$$

(ここで、 $[\eta]$ は、前記(3)で測定される極限粘度

であり、 $[\eta]_{\text{blank}}$ は、その極限粘度 $[\eta]$ のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムと同一重量平均分子量（光散乱法による）を有し、かつエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度である。）

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムの $g\eta^*$ 値が0.95以下であると、分子中に長鎖分岐が形成されていることを示す。なお、 $g\eta^*$ 値は、特公平3-14045号公報に記載の方法により測定することができる。更に、この長鎖分岐型の共重合体ゴム（B）は、下記の特性（5）～（7）を満たしていることが好ましい。

【0030】（5）D値



【0033】ランダム共重合体ゴムの強度比Dは、下記のようにして求めることができる。ランダム共重合体ゴムの ^{13}C -NMRスペクトルを、例えば日本電子（株）製JEO-L-GX270 NMR測定装置を用いて、試料濃度5重量%のヘキサクロボタジエン/ d_6 -ベンゼン=2/1（体積比）の混合溶液を、67.8MHz、25℃にて d_6 -ベンゼン（128ppm）基準で測定する。

【0034】 ^{13}C -NMRスペクトルの解析は、基本的にリンデマン・ダムの提案（Analysis Chemistry, 43, p.1245(1971)）、J.C. Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989)) に従って行った。ここで、前記の強度比Dについて、エチレン・1-ブテン・7-メチル-1, 6-オクタジエン共重合体ゴムを例にとってより具体的に説明する。このエチレン・1-ブテン・7-メチル-1, 6-オクタジエン共重合体ゴムの ^{13}C -NMRスペクトルでは、39～40ppmに現われるピークが $T\alpha\alpha$ に、また31～32ppmに現われるピークが $T\alpha\beta$ に帰属される。

【0035】強度比Dは、それぞれのピーク部分の積分値（面積）比で算出される。このようにして求められた強度比Dは、一般に1-ブテンの1, 2付加反応に続いて2, 1付加反応が起こる割合、又は1-ブテンの2, 1付加反応に続いて1, 2付加反応が起こる割合を示す尺度と考えられている。従って、この強度比D値が大きいほど、 α -オレフィン（1-ブテン）の結合方向が不規則であること示している。逆にD値が小さいほど、 α -オレフィンの結合方向が規則的であることを示しており、規則性が高いと分子鎖は集合しやすく、ランダム共重合体ゴムは強度等が優れる傾向にあって好ましい。

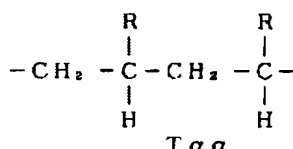
【0036】なお、本発明では、後述するように特定の第4族（チタン族）メタロセン系触媒を用いてエチレン

共重合体ゴム（B）の ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T\alpha\alpha$ に対する $T\alpha\beta$ の強度（面積）比D（ $T\alpha\beta/T\alpha\alpha$ ）は、0.5以下、特に0.3以下であることが望ましい。

【0031】なお、このランダム共重合体ゴムの強度比D値は、ランダム共重合体ゴムを構成する α -オレフィンの種類によって異なる。ここで、 ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T\alpha\beta$ 及び $T\alpha\alpha$ は、それぞれ α -オレフィンから導かれる単位中の CH_2 のピーク強度であり、下記に示すように第3級炭素に対する位置が異なる2種類の CH_2 を意味している。

【0032】

【化1】



と α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合させることにより、前記強度比Dが0.5以下であるランダム共重合体ゴムを得ているが、例えばバナジウム等の第5族メタロセン系触媒の存在下に、エチレンと1-ブテンと7-メチル-1, 6-オクタジエンとを共重合させても、前記強度比Dが0.5以下であるエチレン・1-ブテン・7-メチル-1, 6-オクタジエン共重合体ゴムを得ることはできない。このことは、1-ブテン以外の α -オレフィンについても同様である。

【0037】（6）B値

共重合体ゴム（B）は、 ^{13}C -NMRスペクトル及び次式：

【数8】 $B\text{値} = [P_{\text{OE}}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_O])$
 （式中、 $[P_E]$ は、ランダム共重合体ゴム中の（a）エチレンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[P_O]$ は、ランダム共重合体ゴム中の（b） α -オレフィンから導かれる単位の含有モル分率であり、 $[P_{\text{OE}}]$ はランダム共重合体ゴムにおける全ダイアド(dyad)連鎖数に対する α -オレフィン・エチレン連鎖数の割合である。）から求められるB値が1.00～1.50であることが望ましい。

【0038】このB値は、共重合体ゴム中におけるエチレンと α -オレフィンとの分布状態を表わす指標であり、J.C. Randall (Macromolecules, 15, 353(1982))、J. Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977)) らの報告に基づいて求めることができる。前記のB値が大きいほど、エチレンあるいは α -オレフィンのブロック的連鎖が短くなり、エチレン及び α -オレフィンの分布が一様であり、共重合体ゴムの組成分布が狭いことを示している。なお、B値が1.00よりも小さくなるほど共重合体ゴムの組成分布は広くなり、このような共重合体ゴムは、組成分布の狭い共重合体ゴムと比べて、例えば架橋

した場合には強度等の物性を充分に発現しないことがある。

【0039】なお、本発明では、後述するように特定の第4族（チタン族）メタロセン系触媒を用いてエチレンと α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合させることにより、前記B値が1.00～1.50であるランダム共重合体ゴムを得ているが、例えばチタン系非メタロセン系触媒の存在下に、エチレンと α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合させても、前記範囲のB値を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを得ることはできない。

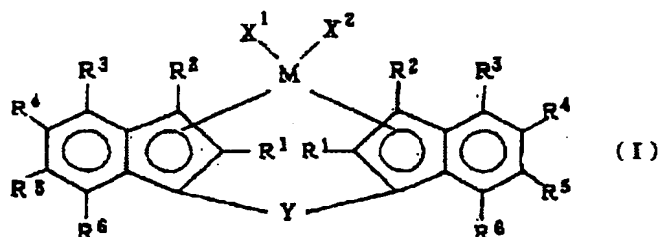
【0040】（7）ガラス転移温度
共重合体ゴム（B）のDSC（示差走査熱量計）で測定されるガラス転移温度（T_g）は、-50℃以下であることが望ましい。ガラス転移温度（T_g）が-50℃以下であるランダム共重合体ゴムからは、低温柔軟性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。なお、本発明に用いるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム、例えばエチレンと1-ブテンとエチリデンノルボルネン（ENB）とのランダム共重合体ゴムは、このランダム共重合体ゴムとエチレン、 α -

オレフィン、非共役ポリエンの組成比が同じであるエチレンとプロピレンとENBとの共重合体ゴム（EPDM）に比べてガラス転移温度（T_g）が約5～10℃低く、低温特性に優れる特徴を有する。

【0041】前記のような長鎖分岐型の共重合体ゴム（B）は、特定のメタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンと非共役ポリエンとをランダム共重合させることにより製造される。本発明に用いるメタロセン系触媒は、メタロセン化合物[A]を含有すること以外は特に限定されず、例えばメタロセン化合物[A]と、有機アルミニウムオキシ化合物[B]及び/又はメタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]とから形成されてもよい。また、メタロセン化合物[A]と、有機アルミニウムオキシ化合物[B]及び/又はイオン対を形成する化合物[C]とともに有機アルミニウム化合物[D]とから形成されてもよい。以下に、メタロセン系触媒を形成する際に用いられる成分について説明する。前記メタロセン化合物[A]としては、下記の一般式（I）：

【0042】

【化2】



【0043】で示される化合物が挙げられる。前記式（I）において、Mは、周期律表第4族（チタン族）の遷移金属原子であり、具体的には、チタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。R¹は、炭素数1～6の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；ビニル基、プロペニル基等のアルケニル基等が挙げられる。これらのうち、インデニル基に結合した炭素が1級のアルキル基が好ましく、更に炭素数1～4のアルキル基が好ましく、特にメチル基及びエチル基が好ましい。

【0044】R²、R⁴、R⁵及びR⁶は、同一又は相異なっているとしてもよく、水素原子、ハロゲン原子又はR¹について示した炭素数1～6の炭化水素基である。ここでハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。R³は、炭素数6～16のアリール基である。このアリール基は、例えば、前記ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基及び/又は有機シリル基で置換されていてもよい。アリール基としては、具体的には、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、アセナフチル基、フェナレニル基、アセアントリレニル基、テトラヒドロナフチル基、インダニル基、ビフェニル基等が挙げられる。これらのうち、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基が好ましい。

【0045】また、このアリール基の置換基である炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、エイコシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等のアルキル基、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアリールアルキル基、R³について例示したアリール基、及びトリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、メチルナフチル基、ベンジルフェニル基等の炭素数6～20のアリール基等が挙げられる。

【0046】また、有機シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。X¹及びX²は、同一又は相異なっているとしてもよく、水素原子、ハロゲン原子、有機基、無機基等が挙げられる。X¹及びX²は、同一又は相異なっているとしてもよく、水素原子、ハロゲン原子、有機基、無機基等が挙げられる。

【0047】また、有機シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。X¹及びX²は、同一又は相異なっているとしてもよく、水素原子、ハロゲン原子、有機基、無機基等が挙げられる。

いてもよく、水素原子、前記ハロゲン原子、又は前記ハロゲン原子で置換されていてもよい、前記炭素数1~20の炭化水素基、酸素含有基又はイオウ含有基である。

【0047】また、酸素含有基としては、具体的には、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ等の炭素数1~20のアルコキシ基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ナフトキシ基等のアリールオキシ基；フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基等のアリール-C₁₋₂₀-アルコキシ基等が挙げられる。

【0048】イオウ含有基としては、具体的には、前記酸素含有基の酸素をイオウに置換した置換基；メチルスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、ベンジルスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基、トリメチルベンゼンスルホニルオキシ基、トリイソプロピルベンゼンスルホニルオキシ基、p-クロロベンゼンスルホニルオキシ基、ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ基等のスルホニルオキシ基；メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、トリメチルベンゼンスルホニル基、ペンタフルオロベンゼンスルホニル基等のスルホニル基等が挙げられる。

【0049】これらのうち、X¹ 及びX² は、ハロゲン原子又は炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。Yは、炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁷-、-P(R⁷)-、-P(O)(R⁷)-、-BR⁷-又は-AIR⁷-（ここで、R⁷ は、水素原子、前記ハロゲン原子、前記炭素数1~20の炭化水素基、又は1個以上の前記ハロゲン原子で置換された炭素数1~20の炭化水素基を表す。）であり、具体的には、メチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、ジメチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基等のアルキレン基；シクロヘキシリデン基等のアルキリデン基；ジフェニルメチレン基、ジフェニルエチレン基等のアリールアルキレン基等の炭素数1~20の2価の炭化水素基；前記炭素数1~20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基、例えばクロロメチレン；メチルシリレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジ(n-プロピル)シリレン基、ジ(i-プロピル)シリレン基、ジ(シクロヘキシル)シリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジ(p-トリル)シリレン基、ジ(p-クロロフェニル)シリレン基等のアルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基、テトラメチル-1, 2-ジシリル基、テトラフェニル-1, 2-ジシリル基等のアルキル

ジシリル基、アルキルアリールジシリル基、アリールジシリル基等の2価のケイ素含有基；前記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基等が挙げられる。

【0050】これらのうち、Yは、2価のケイ素含有基又は2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることが更に好ましく、アルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基又はアリールシリレン基であることが特に好ましい。

【0051】以下に前記一般式(1)で示されるメタロセン化合物の具体例を示す。rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(α-ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(β-ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(1-アントラセニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(2-アントラセニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(9-アントラセニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(p-フルオロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(p-クロロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(m-クロロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(o-クロロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(2, 4-ジクロロフェニル)フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(p-ブロモフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(p-トリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(m-トリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(o-トリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(2, 6-ジメチルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-

[illegible]

(ル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-n-ペンチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-n-ペンチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-n-ブチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-n-ブチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-n-ブチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-n-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-n-ブチル-4-(5-アセナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-n-ブチル-4-(9-アントラセニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-n-ブチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-イソブチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-イソブチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-イソブチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-イソブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-イソブチル-4-(5-アセナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-イソブチル-4-(9-アントラセニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-イソブチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-ネオペンチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-ネオペンチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-n-ヘキシル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-n-ヘキシル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンービス(2-エチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンービス(2-エチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンービス(2-エチル-4-(9-アントラセニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド

ド、rac-メチルフェニルシリレンービス(2-エチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンービス(2-エチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンービス(2-エチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンービス(2-エチル-4-(9-アントラセニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンービス(2-エチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンービス(2-エチル-4-(4-ビフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-メチレンービス(2-エチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-メチレンービス(2-エチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレンービス(2-エチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレンービス(2-エチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレンービス(2-n-プロピル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルービス(2-エチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルービス(2-エチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルービス(2-n-プロピル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド等。

【0052】また、前記のような化合物中のジルコニウムをチタニウム又はハフニウムに代えた化合物を挙げることできる。本発明では、通常、前記メタロセン化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型又はS型を用いることもできる。本発明では、前記のようなメタロセン化合物を2種以上組合わせて用いることができる。

【0053】前記メタロセン化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書に準じて製造することができる。また、前記メタロセン化合物[A]としては、前記一般式(I)で示されるメタロセン化合物のほかに、特開平3-163088号公報等に記載されている下記一般式(II)：

【0054】

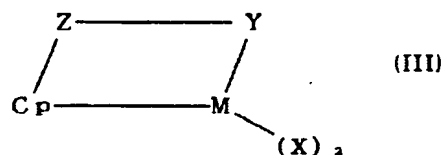
【化3】 $L^a MX_2$ (II)

(式中、Mは、周期律表第4族(チタン族)又はランタニド系列の金属であり、 L^a は、非局在化 π 結合を含む部分であり、金属M活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、Xは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有し

てもよい炭素数1~20の炭化水素基、シリル基又はゲルミル基である。)で示されるメタロセン化合物が挙げられる。

【0055】このような式(II)で示される化合物のうちでも、具体的に、下記式(III)：

【化4】



【0056】(式中、Mは、チタン、ジルコニウム又はハフニウムであり、Xは、前記と同様であり、Cpは、Mに π 結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基又はその誘導体であり、Zは、酸素、イオウ、ホウ素又は周期律表第14族(炭素族)の元素を含む部分であり、Yは、窒素、リン、酸素又はイオウを含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成してもよい。)で示される化合物が好ましい。

【0057】このような式(III)で示される化合物としては、具体的には、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリド、(ジベンジル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)ジベンジルチタン、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)ジメチルチタン、(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)ジベンジルチタン、(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)ジネオペンチルチタン、(フェニルホスフィド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)メチレン)ジフェニルチタン、(ジベンジル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)ジベンジルチタン、(ジメチル(ベンジルアミド)(η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)ジ(トリメチルシリル)チタン、(ジメチル(フェニルホスフィド)-(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)ジベンジルチタン、(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)ジベンジルチタン、(2- η^5 -(テトラメチル-シクロペンタジエニル)-1-メチル-エタノレート(2-))ジベンジルチタン、(2- η^5 -(テトラメチル-シクロペンタジエニル)-1-メチル-エタノレート(2-))ジメチルチタン、(2-((4a, 4b, 8a, 9, 9a- η)-9H-フルオレン-9-イル)シクロヘキサノレート(2-))ジメチルチタン、(2-((4

a, 4b, 8a, 9, 9a-η)-9H-フルオレン-9-イル) シクロヘキサノレート(2-)) ジベンジルジルチタン等が挙げられる。

【0058】本発明では、前記のような式(II)で示されるメタロセン化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。前記説明においては、メタロセン化合物としてチタン化合物について例示したが、チタンを、ジルコニウム又はハフニウムに置換えた化合物を例示することもできる。

【0059】これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。長鎖分岐型のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)の調製に際し、上述したメタロセン化合物の中でも、前記一般式(I)で示されるメタロセン化合物が好ましく用いられる。

【0060】メタロセン系触媒の調製に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物[B]は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。従来公知のアルミノオキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができる。

【0061】(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物等の炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等の媒体中で、トリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に直接、水、氷又は水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

【0062】(3) デカン、ベンゼン、トルエン等の媒体中でトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド等の有機スズ酸化物を反応させる方法。なお、このアルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された前記のアルミノオキサン溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0063】アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；トリシク

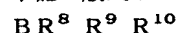
ロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシド等が挙げられる。これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0064】また、アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で示されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。前記の有機アルミニウム化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。

【0065】アルミノオキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油等の石油留分等の炭化水素溶媒、及び前記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物、とりわけ塩素化物、臭素化物等のハロゲン化炭化水素溶媒が挙げられる。更に、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち、特に芳香族炭化水素が好ましい。

【0066】前記メタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、米国特許第5321106号明細書等に記載されたルイス酸、イオン性化合物及びボラン化合物、カルボラン化合物を挙げることができる。

【0067】前記ルイス酸としては、マグネシウム含有ルイス酸、アルミニウム含有ルイス酸、ホウ素含有ルイス酸等が挙げられ、これらのうちホウ素含有ルイス酸が好ましい。ホウ素含有ルイス酸としては、具体的には、下記一般式：



(式中、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立して、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基等の置換基を有していてもよいフェニル基、又はフッ素原子を示

す。)で示される化合物を例示することができる。

【0068】前記一般式で示されるホウ素含有ルイス酸としては、具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン等が挙げられる。これらのうちでは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが特に好ましい。

【0069】前記イオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記メタロセン化合物[A]と反応することによりメタロセン化合物[A]をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン等があり、比較的高高で遷移金属カチオン種を安定化させるアニオンが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオン等が挙げられる。具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオン等を例示することができる。

【0070】前記イオン性化合物としては、有機ホウ素化合物アニオンを有するイオン性化合物が好ましい。具体的には、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(2,4-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(3,5-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ホウ素等のトリアルキル置換アンモニウム塩; N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素等のN,N-ジアルキルアニリニウム塩; ジ(n-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素等のジアルキルアンモニウム塩; トリフェニルホスホニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテ

ラ(フェニル)ホウ素、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラ(フェニル)ホウ素等のトリアリールホスホニウム塩等が挙げられる。

【0071】ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートも挙げることができる。また、以下のようなホウ素原子を含有するイオン性化合物も例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物における対向イオンは、トリ

(n-ブチル)アンモニウムであるが、これに限定されない。)

【0072】アニオンの塩、例えばビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ウンデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカクロロデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカクロロデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムブromo-1-カルバドデカボレート等、更には下記のようなボラン化合物、カルボラン化合物等を挙げることができる。これらの化合物は、ルイス酸、イオン性化合物として用いられる。

【0073】ボラン化合物、カルボラン錯化合物、及びカルボランアニオンの塩としては、例えばデカボラン(14)、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカヒドリド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカヒドリド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカヒドリド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカヒドリド8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカヒドリド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカヒドリド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカヒドリド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ

(*n*-ブチル) アンモニウムウンデカヒドリド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレート等が挙げられる。

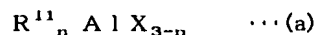
【0074】カルボラン化合物、及びカルボランの塩としては、例えば4-カルバノナボラン (14)、1,3-ジカルバノナボラン (13)、6,9-ジカルバデカボラン (14)、ドデカヒドリド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカヒドリド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカヒドリド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン等が挙げられる。

【0075】更に、以下のような化合物も例示できる。

(なお、以下に列挙するイオン性化合物における対向イオンは、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムであるが、これに限定されない。)

金属カルボランの塩及び金属ボランアニオン、例えばトリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドリド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルテート(III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドリド-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (鉄酸塩) (III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドリド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート(III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドリド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケレート(III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドリド-7,8-ジカルバウンデカボレート) キュブレート (銅酸塩) (III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカヒドリド-7,8-ジカルバウンデカボレート) アウレート (金属塩) (III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドリド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート(III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ノナヒドリド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロメート (クロム酸塩) (III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタヒドリド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート(III)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ドデカヒドリドジカルバドデカボレート) コバルテート(III)、ビス [トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカヒドリドドデカボレート) ニッケレート(III)、トリス [トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドリド-7-カルバウンデカボレート) クロメート(III)、ビス [トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドリド-7-カルバウンデカボレート) マンガネート (IV)、ビス [トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドリド-7-カルバウンデカボレート) コバルテート(III)、ビス [トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドリド-7-カルバウンデカボレート) ニッケレート (IV) 等が挙げられる。

【0076】前記のような化合物 [C] は、2種以上組合わせて用いることもできる。本発明で用いられる有機アルミニウム化合物 [D] は、例えば下記一般式(a) :

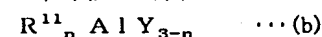


(式中、 R^{11} は炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子又は水素原子であり、*n*は1~3である。)で示すことができる。

【0077】前記式(a)において、 R^{11} は炭素数1~12の炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基等である。

【0078】このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム; イソプレニルアルミニウム等のアルケニルアルミニウム; ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド; メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド; メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライド; ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等のアルキルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。

【0079】また、有機アルミニウム化合物 [D] として、下記の式(b) :



(式中、 R^{11} は、前記式(a)における R^{11} と同様であり、Yは、 $-OR^{12}$ 基、 $-OSiR^{13}_3$ 基、 $-OAlR^{14}_2$ 基、 $-NR^{15}_2$ 基、 $-SiR^{16}_3$ 基又は $-N$

(R^{17}) AlR^{18}_2 基であり、*n*は1~2であり、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{18} は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基等であり、 R^{15} は、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基等であり、 R^{16} 及び R^{17} は、メチル基、エチル基等である。)で示される化合物を用いることもできる。

【0080】このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

(i) $R^{11}{}_n Al (OR^{12})_{3-n}$ で示される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシド等。

【0081】(ii) $R^{11}_n Al (OSi R^{13}_3)_{3-n}$ で示される化合物、例えば $(C_2H_5)_2 Al (OSi (CH_3)_3)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2 Al (OSi (CH_3)_3)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2 Al (OSi (C_2H_5)_3)$ 等。

(iii) $R^{11}_n Al (OAl R^{14}_2)_{3-n}$ で示される化合物、例えば $(C_2H_5)_2 Al (OAl (C_2H_5)_2)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2 Al (OAl (iso-C_4H_9)_2)$ 等。

【0082】(iv) $R^{11}_n Al (NR^{15}_2)_{3-n}$ で示される化合物、例えば $(CH_3)_2 Al (N (C_2H_5)_2)$ 、 $(C_2H_5)_2 Al (NH (CH_3)_2)$ 、 $(CH_3)_2 Al (NH (C_2H_5)_2)$ 、 $(C_2H_5)_2 Al [N (Si (CH_3)_3)_2]$ 、 $(iso-C_4H_9)_2 Al [N (Si (CH_3)_3)_2]$ 等。

(v) $R^{11}_n Al (Si R^{16}_3)_{3-n}$ で示される化合物、例えば $(iso-C_4H_9)_2 Al (Si (CH_3)_3)$ 等。

【0083】これらのうちでも $R^{11}_3 Al$ 、 $R^{11}_n Al (OR^{12})_{3-n}$ 、 $R^{11}_n Al (OAl R^{14}_2)_{3-n}$ で示される有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができ、 R^{11} がイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。本発明で用いられるメタロセン系触媒は、前記のようなメタロセン化合物[A]を含んでおり、例えば、前記したようにメタロセン化合物[A]と、有機アルミニウムオキシ化合物[B]とから形成することができる。また、メタロセン化合物[A]と、メタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物(E)とから形成されてもよく、更にメタロセン化合物[A]とともに、有機アルミニウムオキシ化合物[B]と、メタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]とを併用することもできる。また、これらの態様において、更に有機アルミニウム化合物[D]を併用することが特に好ましい。

【0084】本発明では、メタロセン化合物[A]は、重合容積1リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005~0.1ミリモル、好ましくは約0.0001~0.05ミリモルの量で用いられる。また、有機アルミニウムオキシ化合物[B]は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1~10,000モル、好ましくは10~5,000モルとなるような量で用いることができる。

【0085】メタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5~20モル、好ましくは1~10モルとなるような量で用いられる。更に、有機アルミニウム化合物[D]は、有機アルミニウ

ムオキシ化合物[B]中のアルミニウム原子又はイオン対を形成する化合物[C]中のボロン原子1モルに対して、通常、約0~1,000モル、好ましくは約0~500モルとなるような量で必要に応じて用いられる。

【0086】前記のようなメタロセン系触媒を用いて、エチレンと、炭素数3~20の α -オレフィンと、非共役ポリエンとを共重合させると、優れた重合活性で長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)を得ることができる。なお、バナジウム系触媒等の第5族遷移金属化合物系触媒を用いて、エチレンと、炭素数3~20の α -オレフィンと、非共役ポリエンとを共重合させても十分な重合活性で共重合体ゴムを得ることができない。

【0087】また、第5族遷移金属化合物系触媒を用いて、例えばエチレン・1-ブテン・非共役ポリエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム(EPM)等を製造する際には、非共役ポリエンの種類も5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)等のノルボルネン環含有ポリエン類に限定される場合が多い。

【0088】一方、本発明のようにメタロセン系触媒を用いると、非共役ポリエンは、ノルボルネン環含有ポリエン類に限定されることがなく、前述したような各種ポリエン、例えば7-メチル-1,6-オクタジエン等のメチルオクタジエン(MOD)等の鎖状非共役ポリエン類も共重合させることができる。

【0089】本発明では、エチレンと、炭素数3~20の α -オレフィンと、非共役ポリエンとを共重合させる際に、メタロセン系触媒を構成する前記メタロセン化合物[A]、有機アルミニウムオキシ化合物[B]、イオン対を形成する化合物[C]、更には有機アルミニウム化合物[D]をそれぞれ別々に重合反応器に供給してもよいし、また予めメタロセン化合物[A]を含有するメタロセン系触媒を調製してから共重合反応に供してもよい。

【0090】また、メタロセン系触媒を調製する際には、触媒成分と反応不活性な溶媒を用いることができ、このような不活性溶媒としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を用いることができる。これらの溶媒は、単独で、あるいは組合わせて用いることができる。

【0091】前記メタロセン化合物[A]、有機アルミニウムオキシ化合物[B]、イオン対を形成する化合物[C]及び有機アルミニウム化合物[D]は、通常-100~200℃、好ましくは-70~100℃で混合接

触させることができる。エチレンと、炭素数3~20の α -オレフィンと、非共役ポリエンとの共重合は、通常40~200℃、好ましくは50~150℃、特に好ましくは60~120℃で、大気圧~100kg/cm²、好ましくは大気圧~50kg/cm²、特に好ましくは大気圧~30kg/cm²の条件下で行うことができる。

【0092】この共重合反応は、種々の重合方法で実施することができるが、溶液重合により行うことが好ましい。この際重合溶媒としては、前記のような溶媒を用いることができる。共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができるが、連続式で行うことが好ましい。更に、重合を反応条件を変えて2段以上に分けて行うこともできる。

【0093】また、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)は、上述したような方法により得られるが、この共重合体ゴム(B)の分子量は、重合温度等の重合条件を変更することにより調節することができ、また水素(分子量調節剤)の使用量を制御することにより調節することもできる。

【0094】本発明においては、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)及びエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)の合計量100重量部に対して、90~40重量部、好ましくは80~45重量部の割合で用いられる。

【0095】その他の成分

本発明で用いられるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物には、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)及びエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム

(B)の他に、必要に応じて軟化剤(C)及び/又は無機充填剤(D)を含めることができる。

【0096】前記軟化剤(C)としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン油、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；トール油；サブ(ファクチス)；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸及び脂肪酸塩；ナフテン酸；パイン油、ロジン又はその誘導体；テルペン樹脂、石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系軟化剤；マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油等を挙げることができる。

【0097】これらの軟化剤(C)は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)及びエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)の合計量100重量部に対し、通常2~100重量部、好ましくは5~80重量部の割合で用いられる。軟化剤(C)を前記のような割合で用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物は成形時の流動性に優れ、その成形体の機械的物性を低下させることがなく、耐熱性、耐熱老化性も良好である。

【0098】前記無機充填剤(D)としては、具体的には、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、ケイソウ土、雲母粉、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維、ガラス球、シラスパール、塩基性硫酸マグネシウムウイスキー、チタン酸カルシウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー等が挙げられる。

【0099】これらの無機充填剤(D)は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)及びエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)の合計量100重量部に対して、通常2~100重量部、好ましくは2~50重量部の割合で用いられる。無機充填剤(D)の使用量を前記のような割合にすると、得られる熱可塑性エラストマー組成物が良好なゴム弾性、成形加工性を有し、シール性に優れた自動車用シール部材が得られる。

【0100】本発明で用いられるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物には、結晶性ポリオレフィン樹脂

(A)、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)、軟化剤(C)及び無機充填剤(D)の他に、ポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン・エチレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム等の他のゴムを含めることができる。エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴムの具体例としては、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体ゴム等が挙げられる。これらの他のゴムのうち、特に、ポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン含量が50モル%以上のプロピレン・エチレン共重合体ゴムが好ましい。これらのゴムは、単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0101】また、本発明において、前記のような他のゴムを用いる場合には、結晶性ポリオレフィン樹脂

(A)及びエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)の合計量100重量部に対して、通常2~200重量部、好ましくは5~150重量部の割合で用いる。更に、本発明で用いられるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物中に、従来公知の耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、金属セッケン、ワックス等の滑剤などを、本発明の目的を損なわな

い範囲で添加することができる。

【0102】本発明で用いられるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、上述した結晶性ポリオレフィン樹脂(A)と、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)と、必要に応じて配合される軟化剤(C)及び/又は無機充填剤(D)等との混合物を、下記のような有機過酸化物の存在下に、動的に熱処理して架橋することによって得られる。ここで、「動的に熱処理する」とは、溶融状態で混練することをいう。

【0103】本発明で用いられる有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3、1,3-ビス (tert-ブチルペルオキシ) イソプロピル) ベンゼン、1,1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) -3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス (tert-ブチルペルオキシ) バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド等が挙げられる。

【0104】これらのうち、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3、1,3-ビス (tert-ブチルペルオキシ) イソプロピル) ベンゼンが好ましく、なかでも、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサンが最も好ましい。

【0105】このような有機過酸化物は、被処理物全体、即ち結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)及び、必要に応じて配合される、ポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン含量が50モル%以上、好ましくは65モル%以上のプロピレン・エチレン共重合体ゴム等の他のゴムの合計量100重量部に対して、通常0.02~3重量部、好ましくは0.05~1重量部となるような量で用いられる。有機過酸化物の配合量を前記範囲にすることにより、適度な架橋度が得られ、十分な耐熱性、引張特性、弾性回復、反発弾性及び成形性が得られる。

【0106】また、架橋剤としては、フェノール樹脂を用いることもできる。この場合、フェノール樹脂の使用量は、被処理物全体、即ち結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)及び、必要に応じて配合される、ポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン含量が50モル%以上、好ましくは65モル%以上のプロピレン・エチレン共重合体ゴム等の他のゴムの合計量100重量部に

対して、通常1~20重量部、好ましくは2~15重量部、更に好ましくは3~12重量部である。

【0107】本発明においては、前記有機過酸化物による架橋処理に際し、イオウ、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N'-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

【0108】前記のような化合物を用いることにより、均一かつ緩やかな架橋反応が期待できる。特に、本発明においては、ジビニルベンゼンが最も好ましい。ジビニルベンゼンは、取扱い易く、前記の被架橋処理物の主成分である結晶性ポリオレフィン樹脂(A)及びエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)との相溶性が良好であり、かつ、有機過酸化物を可溶化する作用を有し、有機過酸化物の分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれた熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0109】前記のような架橋助剤あるいは多官能性ビニルモノマー等の化合物は、前記被処理物全体100重量部に対して、通常2重量部以下、好ましくは0.3~1重量部となるような量で用いられる。また、有機過酸化物の分解を促進するために、トリエチルアミン、トリブチルアミン、2,4,6-トリ(ジメチルアミノ)フェノール等の三級アミンや、アルミニウム、コバルト、バナジウム、銅、カルシウム、ジルコニウム、マンガン、マグネシウム、鉛、水銀等のナフテン酸塩等の分解促進剤を用いてもよい。

【0110】本発明における動的な熱処理は、2軸押出機を用いて行うことが好ましく、また窒素、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。熱処理の温度は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)の融点から300℃の範囲であり、通常150~280℃、好ましくは170~270℃である。混練時間は、通常1~20分間、好ましくは1~10分間である。また、加えられる剪断力は、押出機内で受ける最高剪断速度で10~100,000 sec⁻¹、通常100~50,000 sec⁻¹、好ましくは1,000~10,000 sec⁻¹、更に好ましくは2,000~7,000 sec⁻¹の範囲である。更に、本発明における動的な熱処理は、次式：

【0111】

【数9】 $5.5 < 2.2 \log X + \log Y - \log Z + (T - 180) \div 100 < 6.5$

(式中、Tは、押出機のダイス出口での樹脂温度(℃)であり、Xは、押出機のスクリー径(mm)であり、Yは、押出機内で受ける最高剪断速度(sec^{-1})であり、Zは、押出量(kg/h)である。)で示される条件に従って行われる。ここで、押出機内で受ける最高剪断速度(Y)は、次式:

【0112】

【数10】 $Y(\text{sec}^{-1}) = [(\text{押出機のスクリー径}; X(\text{mm})) \times \pi \times (1 \text{ 秒間でのスクリー回転数}(\text{rps}))] / (\text{バレル内壁とスクリーのニーディングセグメント(混練セグメント)間のクリアランス(間隙)の最も狭い部分の距離}(\text{mm}))$ で示される。

【0113】本発明によれば、上述した動的な熱処理によって、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)とエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)とからなる架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が得られる。なお、本発明において、熱可塑性エラストマー組成物が架橋されたとは、下記の方法で測定したゲル含量が好ましくは20重量%以上、特に好ましくは45重量%以上の範囲内にある場合をいう。

【0114】ゲル含量の測定法:熱可塑性エラストマー組成物の試料を100mg採取し、これを0.5mm×0.5mm×0.5mmの細片に裁断した試料を、密閉容器中にて30mlのシクロヘキサンに23℃で48時間浸漬した後、試料を濾紙上に取出し、室温で72時間以上、恒量となるまで乾燥する。この乾燥残渣の重量からポリマー成分以外の全てのシクロヘキサン不溶性成分(繊維状フィラー、充填剤、顔料等)の重量、及びシクロヘキサン浸漬前の試料中の結晶性ポリオレフィン樹脂(A)の重量を減じた値を、「補正された最終重量(Y)」とする。一方、試料中のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)の重量を、「補正された初期重量(X)」とする。ここに、ゲル含量は、次の式で求められる。

【0115】

【数11】 $\text{ゲル含量}[\text{重量}\%] = [\text{補正された最終重量}(Y) / \text{補正された初期重量}(X)] \times 100$

(自動車用シール部材) 本発明の自動車用シール部材は、前記のようにして得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を、例えば、押出成形あるいは射出成形等によって、シール部材用の形状に成形することによって得られる。成形方法は、最終製品の形状、大きさ、要求物性によって異なり、特に限定されない。

【0116】また、本発明の自動車用シール部材の表面には、傷付き性や滑性、意匠性の向上のために、ポリウレタン、ナイロン、オレフィン系樹脂あるいは熱可塑性エラストマー等が積層されていてもよい。積層の方法は、接着剤による積層等、特に限定されるものでない。ここで、積層体にオレフィン系樹脂あるいはオレフィン

系熱可塑性エラストマーを選択すると、本発明に用いる熱可塑性エラストマー組成物を本体として、多層押出成形機で本体と表皮部材とを同時に押出成形して熱融着することが可能であり、簡単な工程で積層体を得ることができる。本発明の自動車用シール部材は、ガラスランチャネル、ウェザーストリップ、ウィンドモール、ルーフモール、各種ブーツ、水切りモール等に用いられる。この中でも特にガラスランチャネルに好適である。

【0117】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物について行った物性の測定方法は、下記のとおりである。

【0118】[物性の測定方法]

(1) 引張強度: JISK6301に準拠し、200mm/分の引張速度で、破断点の引張強度を測定した(単位: kg/cm^2)。

(2) 破断伸度: JISK6301に準拠し、200mm/分の引張速度で、破断点の破断伸度を測定した(単位: %)。

【0119】(製造例1) エチレン・1-ブテン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム(B-1)の製造

(1) ジルコニウム化合物とメチルアルモキサンとの予備接触及び触媒溶液の調製

所定量のジルコニウム化合物(rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド)と、メチルアルモキサンのトルエン溶液(アルミニウム原子に換算して1.2ミリグラム原子/ml)とを、暗所において室温下30分間攪拌することにより混合して、ジルコニウム化合物とメチルアルモキサンとが溶解されたトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液のZr濃度は0.004ミリモル/mlであり、メチルアルモキサン濃度はアルミニウム原子に換算して1.2ミリグラム原子/mlである。

【0120】次いで、このトルエン溶液に、トルエンに対して5倍の容量のヘキサンを攪拌下に添加して、下記のようなZr濃度及びメチルアルモキサン濃度の触媒溶液を調製して、これを重合反応用触媒として用いた。

Zr濃度: 0.00067ミリモル/ml (=0.67ミリモル/リットル)

メチルアルモキサン濃度(Al原子に換算して): 0.20ミリモル/ml (=200ミリモル/リットル)

【0121】(2) 重合

攪拌翼を備えた15リットル容量のステンレス製重合器を用いて、連続的にエチレンと、1-ブテンと、5-エチリデン-2-ノルボルネン(以下「ENB」ともいう。)との共重合を前記(1)の重合反応用触媒の存在

下に行った。即ち、まず重合器上部から重合器内に、脱水精製したヘキサンを毎時3.185リットル、前記の触媒溶液を毎時0.67リットル、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（濃度17ミリモル／リットル）を毎時0.3リットル、ENBのヘキサン溶液（濃度0.02リットル／リットル）を毎時1.5リットル、それぞれ連続的に供給した。

【0122】また、重合器上部から重合器内に、エチレンを毎時200リットル、1-ブテンを毎時155リットル、それぞれ連続的に供給した。この共重合反応は、80℃で、かつ平均滞留時間が1時間（即ち重合スケール5リットル）となるように行った。次いで、重合器下部から抜き出した重合溶液にメタノールを少量添加して、重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて共重合体を溶媒から分離した後、100℃、減圧（100mmHg）の条件下に24時間乾燥した。

【0123】前記のようにして、エチレン・1-ブテン・ENB共重合体ゴム〔共重合体ゴム（B-1）〕が毎時250gの量で得られた。得られた共重合体ゴム（B-1）の物性を以下に示す。

（i）エチレンから導かれる単位と1-ブテンから導かれる単位とのモル比（エチレン／1-ブテン）79／21

（ii）ENBに基づくヨウ素価13

（iii）135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ 2.6dl/g

（iv） ^{13}C -NMRスペクトルにおける $\text{T}\alpha\alpha$ に対する $\text{T}\alpha\beta$ の強度比D0.01未満

（v）B値1.1

（vi）DSCで求められるガラス転移温度（ T_g ）-56℃

（vii） $g\eta^*$ 値0.67

【0124】（実施例1）エチレン・1-ブテン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム（B-1）45重量部、プロピレンホモポリマー（A-1）（MFR10（g／10分）；以下同様）30重量部及び鉱物油系軟化剤〔出光興産（株）製パラフィン系プロセスオイル：商品名ダイアナプロセスPW-380〕（C-1）25重量部をバンパリーミキサーに投入し180℃

で7分間混練した後、オープンロールを通してシート状にし、シートカッターで切断して角ペレットを得た。次いで、この角ペレットに有機過酸化物〔2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン〕0.27重量部及びジビニルベンゼン（DVB）0.4重量部を加えてヘンシェルミキサー中で充分混合した後、2軸押出機にフィードして220℃で動的熱処理を行い、熱可塑性エラストマー組成物ペレットを得た。

【0125】次いで、このペレットを用いてプレス成形により作成したシートから所定の試験片を作製し、その物性を前記測定方法に従って測定した。また、この熱可塑性エラストマー組成物を230℃の温度で押出成形してガラスランチャネル本体及び水切り部を成形するとともに、その表面に、135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が28dl/gの超高分子量ポリエチレン23%と135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.73dl/gの低分子量ポリエチレン77重量%とからなるポリエチレン組成物〔135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ 7.0dl/g〕を積層押出してガラスランチャネルを得た。

【0126】得られたガラスランチャネルは、ほぼ台形状の形状をしており、図2において窓枠13に固定されるガラスランチャネル1の傾斜部と水平部の合計の長さが1500mm、垂直部の長さが900mmであり、図1において本体部2の底部外幅が15mm、側部外幅が20mm、水切り部3の長さが10mmであり、図1に示された断面形状にほぼ等しく、超高分子量ポリエチレン組成物層の厚みは平均30 μm であった。

【0127】得られたガラスランチャネルを試験窓枠に装着し、厚さ3.2mmの窓ガラスを装着して繰り返し50,000回昇降の耐久試験を行った。耐久試験の前後でリップ部2カ所間の距離を測定することで、シール性の評価を行った。その結果を表1に示す。

（比較例1～2）表1に示した原料及び配合比で実施例1と同様に熱可塑性エラストマー組成物を作製し、その物性を測定した。その結果を表1に示す。

【0128】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
結晶性ポリオレフィン樹脂			
A-1	40	40	40
エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体			
B-1	60	60	60
酸化剤			
C-1	33	33	33
有機過酸化物	0.36	0.36	0.36
ジビニルベンゼン	0.53	0.53	0.53
押出機 温度パターン			
X	53	53	53
Y	2800	3500	2000
Z	50	30	100
T	238	271	209
(1)式	6.12	6.77	5.38
物性			
引張強度	95	86	52
破断伸び	690	450	350
耐久試験前後でのリップ間距離の増加 (mm)	1.1	1.5	1.9

【0129】押出機：2軸押出機、ウェルナー&フライデル社ZSK-53、スクリー径53mm
押出機設定温度：C1/C2/C3/C4/C5/D=140/160/180/220/220/200 (°C)

表1における(1)式は、以下のとおりである。

【0130】

【数12】 $5.5 < 2.2 \log X + \log Y - \log Z + (T - 180) \div 100 < 6.5$

(式中、Tは、2軸押出機のダイス出口での樹脂温度(°C)であり、Xは、2軸押出機のスクリー径(m)であり、Yは、2軸押出機内で受ける最高剪断速度(sec^{-1})であり、Zは、押出量(kg/h)である。)

【0131】

【発明の効果】本発明によれば、シール性、引張強度、

破断伸度に優れる自動車用シール部材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

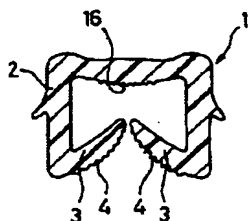
【図1】ガラスランチャネルの横断面図である。

【図2】自動車におけるガラスランチャネルが適用される箇所を示す図である。

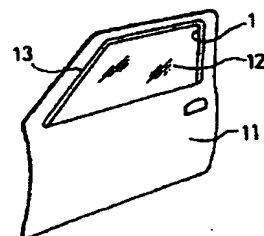
【符号の説明】

- 1 ガラスランチャネル
- 2 ガラスランチャネルの本体部
- 3 水切り部
- 4, 16 ガラス摺動部
- 11 ドア
- 12 窓ガラス
- 13 窓枠

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 内山 晃

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株
式会社内

(72)発明者 川崎 雅昭

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株
式会社内

Fターム(参考) 4F207 AA03 AA09 AA12E AA45

AG01 AH17 AH23 KA01 KA17
KF01

4J002 AC053 AE033 AE053 AF023
AG003 BA003 BB00W BB03W
BB05W BB12W BB133 BB14W
BB15X BB17W BK003 CN023
DA028 DE148 DE188 DE238
DE268 DG028 DG048 DG058
DJ008 DJ018 DJ038 DJ048
DJ058 DK008 DL008 EF057
EG017 EH047 EH147 EK017
EK036 EK046 EK056 EK066
EK087 FA048 FA068 FA108
FD018 FD023 FD027 FD146
GJ02 GN00